

N° D'ORDRE : 2376

SÉRIE A.

N° SÉRIE 1310

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond DULOU

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

DIPLOMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES

PRÉPARATEUR AU LYCÉE LAKANAL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES CÉTONES
TERPÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *8 Dec 1934* 1934 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. LESPIEAU.

Examineurs... } DARMOIS.
DUPONT.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

—
1934 •



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE : 2376
SÉRIE A.
N° SÉRIE 1310

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond DULOU

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
DIPLOMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES
PRÉPARATEUR AU LYCÉE LAKANAL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES CÉTONES
TERPÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *8⁹ août* 1934 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président.....	MM. LESPIEAU.
Examineurs... {	DARMOIS.
	DUPONT.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, Professeur. Physique du globe.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
H. LEBESGUE.	GOURSAT.
A. FERNBACH.	WALLERANT.
A. LEDUC.	GUILLET.
Émile PICARD.	PECHARD.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.....	T	Électrotechnique générale.	E. DARMOIS.....	Physique.
G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
Mme P. CURIE.....	T	Physique générale.	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. N.).
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.....	T Botanique (P. C. N.).
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
L. MARCHIS.....	T	Aviation.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
H. ABRAHAM.....	T	Physique	H. MOUTON.....	Chimie physique.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. VISSOT.....	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T	Physique.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
Charles FABRY.....	T	Physique.	Mme RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	H. BÉGUIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
É. BLAISE.....	T	Chimie organique.	PAUTHENIER	Physique (P. C. N.).
R. LESPIEAU.....	T	Théories chimiques.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	P. JOB.....	T Chimie générale.
P.-A. DANGEARD.....	T	Botanique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
V. AUGER.....	T	Chimie appliquée.	PRENANT	Zoologie.
M. GUICHARD.....	T	Chimie minérale.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T	Mécanique rationnelle.	BOHN	Zoologie (P. C. N.).
P. WINTREBERT.....	T	Anatomie et histologie comparées.	COMBES	Sciences naturelles (P.C.N.).
L. BLARINGHEM.....	T	Botanique.	GARNIER	Mécanique rationnelle.
O. DUBOSQ.....	T	Biologie maritime.	PÉRÉS	Mécanique des fluides.
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique.	HACKSPILL	Chimie (P. C. N.).
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	LAUCIER	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY.....	T	Pétrographie.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY	Mathématiques.
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	GAULT	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	T	Physique.	CRCLE	Physique
			DUPONT	Chimie (P. C. N.).
			LANQUINE	Géologie.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

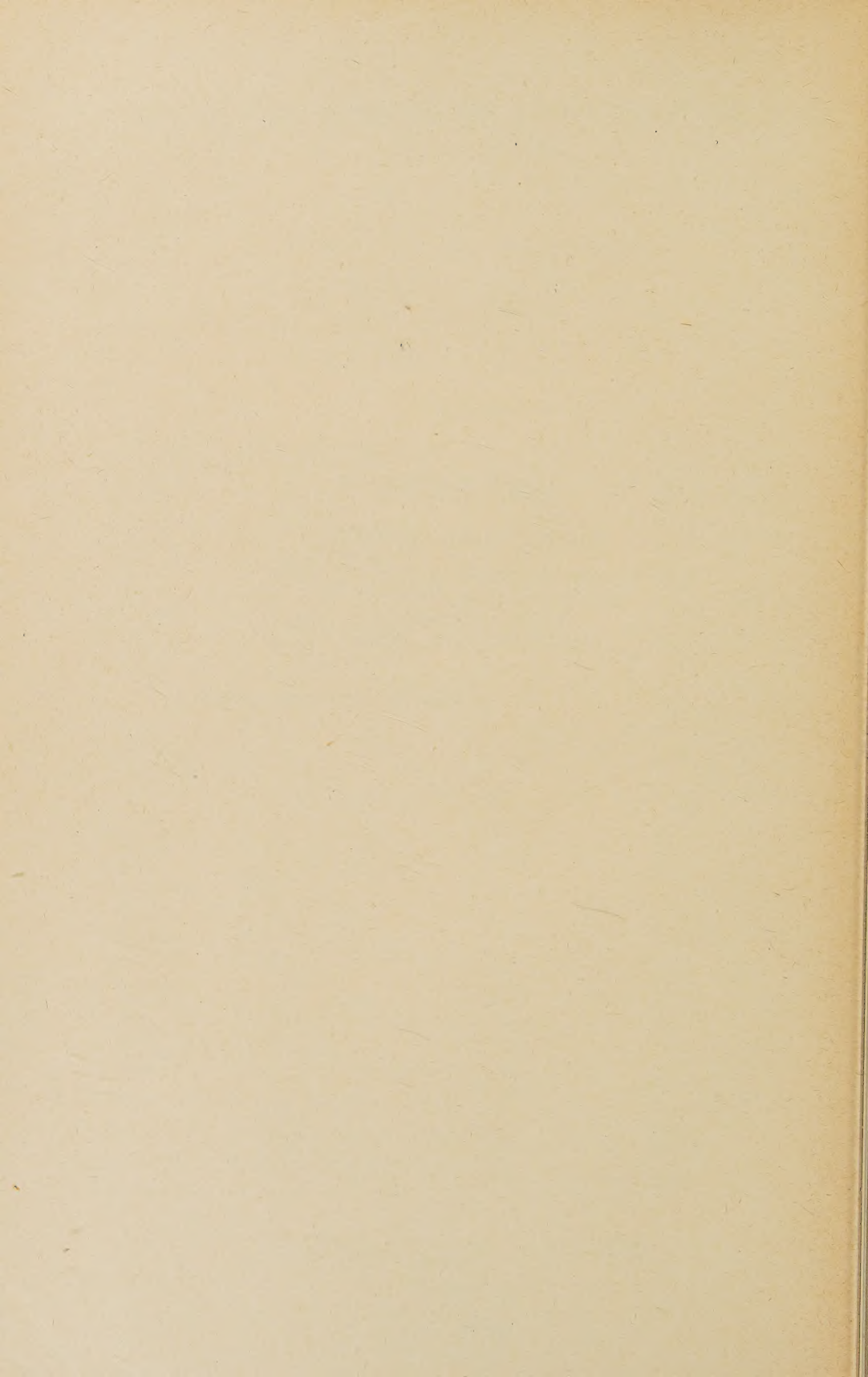


A MON MAITRE

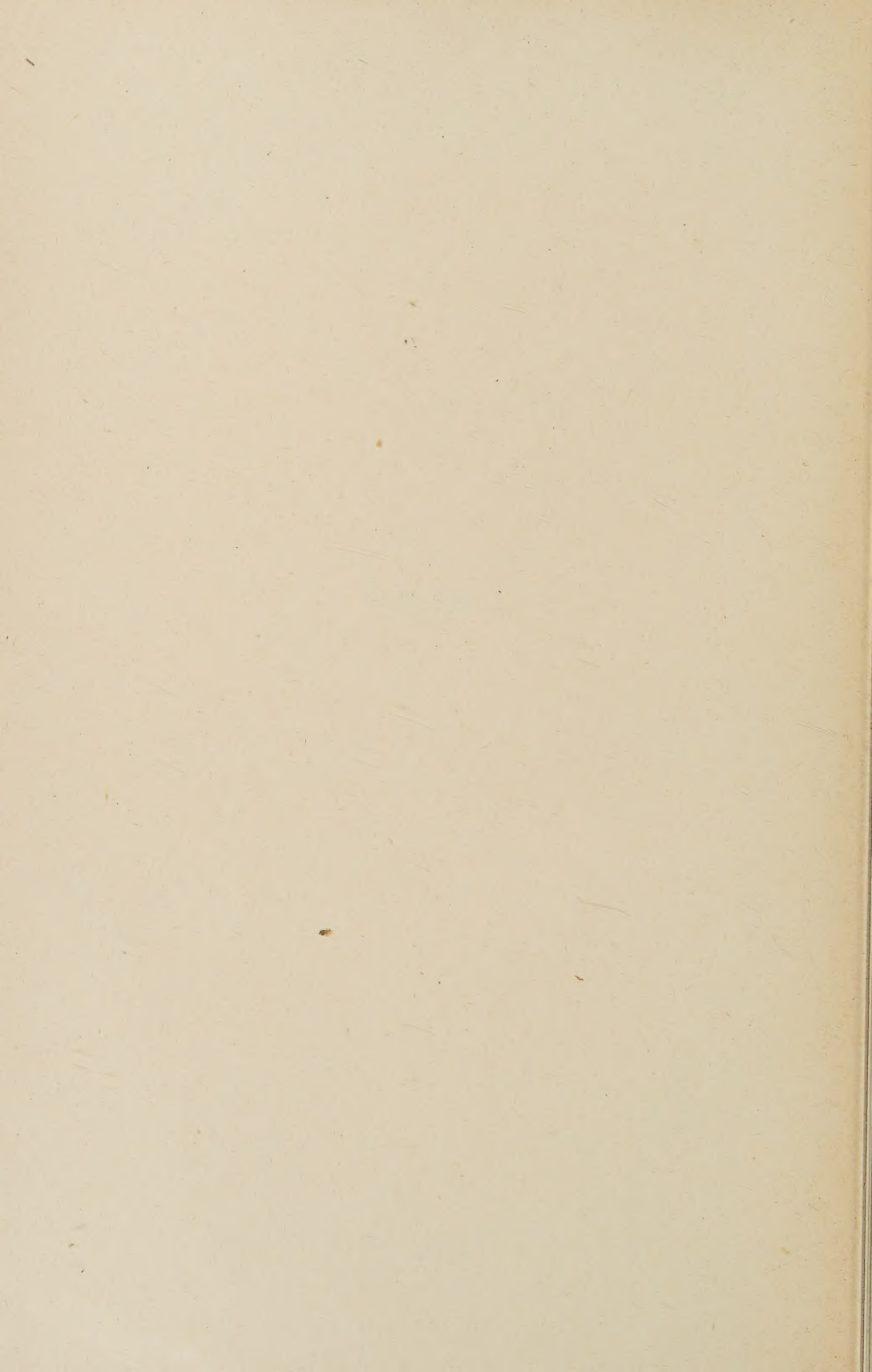
MONSIEUR GEORGES DUPONT

*Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Directeur honoraire de l'Institut du Pin,
Professeur à la Sorbonne,
Chevalier de la Légion d'honneur.*

Homage de ma profonde reconnaissance.

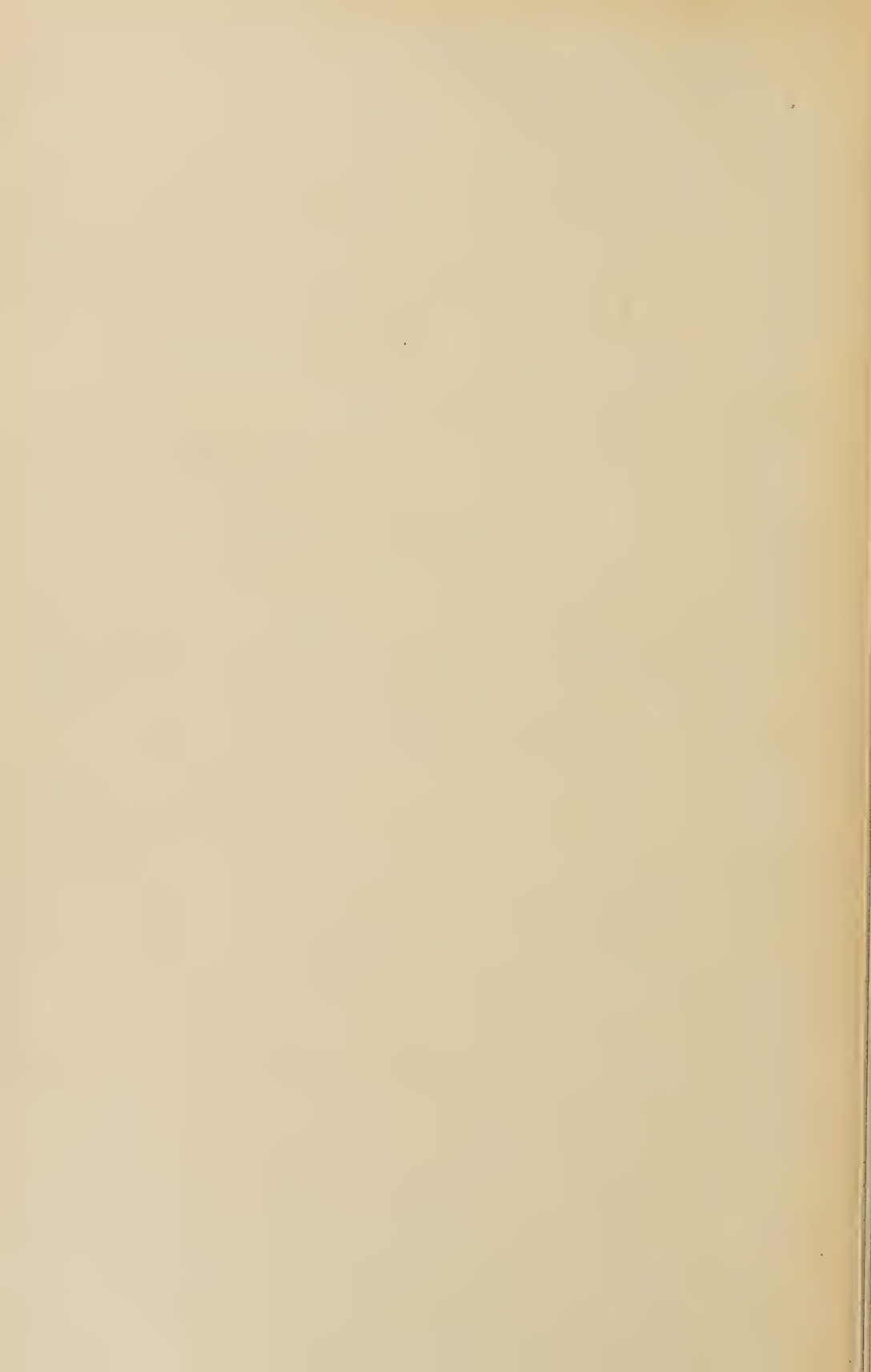


A MES AMIS



PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de quelques cétones
terpéniques.**



INTRODUCTION

Les cétones de la série terpénique ont une importance capitale : d'une part, elles ont un intérêt considérable dans l'industrie (solvants de la nitrocellulose, préparation du celluloid, emplois pharmaceutiques); d'autre part, la facile réactivité de leur groupement carbonyle permet la création synthétique d'une foule de dérivés organiques intéressants.

Le but de ce travail a été d'apporter une contribution à la connaissance des cétones terpéniques.

Comme beaucoup de ces cétones existent dans les essences naturelles, nous nous sommes proposé d'étudier leur spectre Raman, qui permettra de les caractériser dans ces essences et de rechercher pour les produits commerciaux les fraudes possibles.

Mais les résultats que nous donnons offriraient peu de garanties si nous n'avions utilisé des matières premières convenablement purifiées.

La plupart des cétones que nous avons utilisées ne se trouvant pas dans le commerce, nous avons dû les préparer. Nous l'avons fait par des méthodes déjà connues; mais comme nous avons participé à l'élaboration de certaines d'entre elles, et que pour plusieurs nous avons pu améliorer les rendements de nos prédécesseurs, nous avons cru devoir donner dans ce travail des indications sur ce sujet. Elles feront l'objet du premier chapitre, qui permettra en outre de se faire une idée sur la pureté des corps mis en œuvre.

Disposant de ces diverses cétones en assez grosses quantités, nous avons cherché à préparer avec elles des alcools acétyléniques vrais et des glycols acétyléniques substitués.

Le point de fusion de quelques composés terpéniques uti-

lisés nous ayant paru anormalement abaissé par la présence d'une faible quantité d'impureté, nous avons envisagé l'utilisation des cétones comme solvants cryoscopiques.

Dans le but d'isoler quelques cétones éthyléniques, nous avons cherché à préciser le mécanisme de l'action de l'hydrogène sulfuré sur ces cétones.

Nous avons divisé notre travail en cinq chapitres :

CHAPITRE I. — Préparation de cétones terpéniques :

- a) Myrténal et verbénone;
- b) Camphénylone;
- c) Cétones diverses (nopinone, tétrahydrocarvone, pulégone, etc.).

CHAPITRE II. — Action de l'acétylène et du dimagnésien acétylénique sur quelques cétones terpéniques.

CHAPITRE III. — Action de l'hydrogène sulfuré sur les cétones terpéniques.

CHAPITRE IV. — Propriétés cryoscopiques de quelques composés terpéniques.

CHAPITRE V. — Spectre Raman des cétones terpéniques.

CONCLUSIONS.

Avant de commencer cet exposé, qu'il me soit permis de remercier mon maître, M. G. DUPONT, doyen honoraire de la Faculté des sciences de Bordeaux, Professeur à la Sorbonne, qui, pendant de nombreuses années, a dirigé mes recherches à l'*Institut du Pin*.

Il a su m'inspirer le goût des recherches chimiques dans une série difficile et souvent rebutante. Ses conseils éclairés et sa fine intuition m'ont constamment permis d'avancer ce travail.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma bien vive gratitude et de mon affectueux dévouement.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE CÉTONES TERPÉNIQUES

CETONES ET ALDEHYDES DERIVEES DU PINENE ET DU CAMPHENE

A. — Myrténal et verbénone.

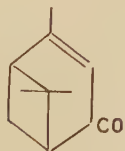
Il est intéressant de préparer les cétones ou aldéhydes dérivés directement du pinène, *sans ouverture du pont*.

Les différents points d'attaque de la molécule du pinène par les réactifs oxydants sont :

- 1° *La double liaison.* Il y a formation d'un oxyde de pinène (acide perbenzoïque), ou bien production d'un glycol (MnO^4K), ou bien ouverture du noyau à la double liaison (MnO^4K);
- 2° *Les carbones méthyléniques placés en α de la double liaison.*

C'est surtout dans la recherche des réactifs permettant d'attaquer ces carbones placés en α qu'a porté notre étude.

Suivant que l'attaque se fait sur le CH^2 placé en α de la double liaison dans le noyau, ou sur le CH^3 situé à l'extérieur, on peut obtenir soit de la verbénone, soit du myrténal.



Verbénone.



Myrténal.

Jusqu'à ce jour, l'attaque en α sur le noyau était seule connue, mais n'avait pas été systématiquement mise en

évidence. Quant à l'attaque en α sur le CH^3 extérieur, elle était inconnue en série terpénique.

La présence de la double liaison accroît la mobilité de l'hydrogène fixé au carbone placé en α . Pour les corps dits « méthyléniques », le voisinage des groupements NO^2 , CN , $> \text{C} = \text{C} <$, etc., relâche le champ de valence de l'atome d'hydrogène, de sorte que ce dernier atteint une mobilité plus ou moins prononcée. Pour de nombreuses substances, l'hydrogène mobile peut être si actif qu'il est ionisable, peut être titré (ex. diméthyldihydrorésorcine), et peut donner des sels (β -dicétones); mais, pour de nombreuses substances, il est simplement actif et non ionisable. Dans les réactions, il est alors nécessaire d'introduire un catalyseur (éthylate de sodium, pipéridine, HCl , etc.). On a pu aussi, par rapport à un réactif déterminé, classer les dérivés méthyléniques suivant la température de réaction. C'est ainsi que la réaction de double décomposition des composés comportant un CH^2 à hydrogène mobile avec un magnésien RMgX s'effectue à des températures différentes suivant les corps : à 50° pour le cyclopentadiène, à 100° pour l'indène, à 135° pour le fluorène. De même le seuil d'attaque des composés méthyléniques par SeO^2 est très variable suivant les corps; il faut parfois atteindre 200° (1).

Sans addition de catalyseur, un composé à carbone méthylénique actif peut être inerte vis-à-vis d'un réactif réagissant bien avec des composés similaires. C'est ainsi que le diphénylméthane n'est pas attaqué par l'amidure de sodium, tandis qu'il l'est très bien par CrO^3 ou par SeO^2 (2). Il n'est donc pas étonnant que le pinène réagisse avec certains réactifs et pas avec d'autres.

Le pinène est inactif sur les organo-métalliques, l'amidure de sodium, le sodium, le potassium, jusqu'à la température d'ébullition, mais d'autres réactifs l'attaquent bien :

a) *L'oxygène gazeux* attaque le pinène à la température ordinaire pour former un mélange assez complexe (acides, cétones, oxydes internes); les produits d'oxydation formés

(1) J. ALLARD. Thèse, Bordeaux (1933).

(2) G. DUPONT, J. ALLARD et R. DULOU. *Bull. Soc. Chim.*, p. 599 (1933).

servent de catalyseurs d'oxydation. La réaction est très lente et dure plusieurs mois (essence grasse).

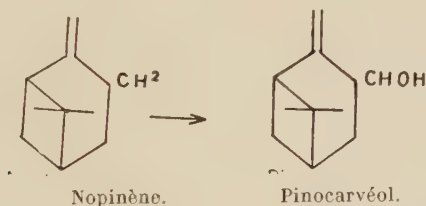
La réaction peut être accélérée par des agents physiques (lumière, chaleur), ou bien par des catalyseurs (sels de cobalt, de manganèse, osmium colloïdal, etc.).

WIENHAUSS et SCHUMM⁽³⁾ préparent la verbénone par action de l'oxygène libre sur le pinène additionné d'une faible proportion d'osmium colloïdal.

Au même mécanisme se rattache l'action de l'oxygène gazeux sur le cyclohexène⁽⁴⁾, et les auteurs obtiennent du cyclohexénol et l'aldéhyde du Δ_1 cyclopentène (par raccourcissement du cycle).

Dans ces deux cas, l'attaque par l'oxygène se fait sur le carbone méthylénique activé, placé en α de la double liaison.

SCHMIDT⁽⁵⁾ constate que le nopinène absorbe l'oxygène en présence d'abiétate de cobalt, et il isole du pinocarvéol et de la pinocarvone.



L'attaque s'est encore faite en α de la double liaison.

b) L'anhydride chromique dissous dans l'anhydride acétique attaque les groupements méthyléniques actifs⁽⁶⁾.

TREIBS et SCHMIDT⁽⁷⁾ ont obtenu, avec le pinène α , un mélange de verbénone et de verbénol.



(3) WIENHAUSS et SCHUMM. *Annalen*, t. 439-440, p. 31.

(4) WILLSTAETTER et SONNENFELD. *D. Ch. G.*, t. 46, p. 2952-2958 (1913).

(5) H. SCHMIDT. *Ber.*, t. 63, p. 1129-1133 (1930).

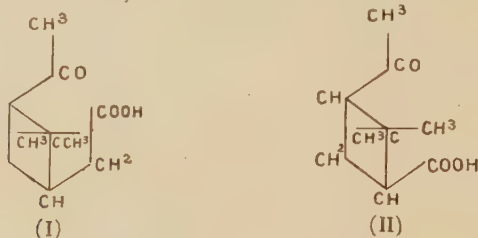
(6) SEMMLER. *D. Ch. G.*, t. 40, p. 3371 (1907); t. 47, p. 1141 (1914).

(7) TREIBS et SCHMIDT. *D. Ch. G.*, t. 61, p. 439-465.

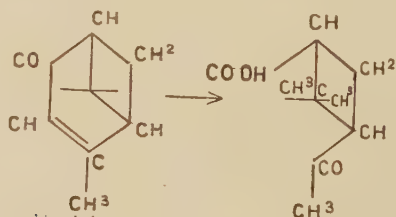
Avec le nopinène, ils obtiennent une cétone et un alcool (probablement de la pinocarvone et du pinocarvéol) qu'ils n'ont pas identifiés.

c) Une preuve de l'attaque du CH^2 placé en α de la double liaison du pinène peut être trouvée dans l'étude des produits neutres d'oxydation par le permanganate de potasse. WAGNER et G. ERTSCHIKOWSKY⁽⁸⁾ oxydent le pinène par une solution de MnO_4K à 1 p. 100, de façon qu'à une molécule du carbure corresponde un atome d'oxygène (défaut d'oxygène), et en refroidissant fortement par de la glace. Ils obtiennent ainsi, surtout des produits neutres, un peu d'acide pinonique (I) et un autre acide en plus forte quantité.

Avec ces produits neutres, ils isolent une assez forte proportion d'un acide cétonique : l'acide pinononique (II).



Or l'acide pinononique est le produit normal de l'oxydation permanganique de la verbénone. KERSCHBAUM⁽⁹⁾, puis A. BLUMANN et ZEITSCHEL⁽¹⁰⁾ l'obtiennent avec un bon rendement⁽¹¹⁾.



On peut donc supposer que lorsque le permanganate est en défaut par rapport au pinène l'attaque se produit en α

(8) WAGNER et G. ERTSCHIKOWSKY, *D. Ch. G.*, t. 29, p. 881.

(9) KERSCHBAUM, *Ber.*, t. 33, p. 883 (1900).

(10) BLUMANN et ZEITSCHEL, *Ber.*, p. 1181 (1913).

(11) SLAVINSKY, PILICZEWSKI et ZACHAREVICZ, *Roczniki Chemji*, t. 2, p. 763-773 (août 1931).

de la double liaison et que le produit formé s'oxyde à son tour.

D'autres oxydants, comme l'oxyde d'argent, donnent aussi de l'acide pinononique par un contact de plusieurs semaines avec le pinène⁽¹²⁾. Là aussi, il s'est probablement produit, transitoirement, de la verbénone.

Nous verrons plus loin qu'en attaquant le système $>C=C-CH_2<$ ou $>C=C-CH_3$ par un agent oxydant, en employant un défaut d'oxygène et en refroidissant, on obtient une action prépondérante sur le carbone méthylénique, et cela, avant l'attaque de la double liaison, ce qui constitue une variante curieuse des réactions d'oxydation des carbures éthyléniques cycliques.

d) Pour bien mettre en évidence cette propriété des CH_2 ou CH_3 placés en α de la double liaison du pinène, nous avons utilisé deux réactifs ayant la réputation d'attaquer les composés méthyléniques :

le peroxyde d'azote et l'oxyde sélénieux.

Ce dernier nous permettra en outre d'indiquer une préparation pratique du myrténal et du myrténol (en collaboration avec G. Dupont).

I. — Action du peroxyde d'azote sur le pinène.

Le peroxyde d'azote N_2O_4 attaque de nombreux composés organiques et, en série terpénique en particulier, c'est un réactif extrêmement précieux. Signalons l'oxydation du bornéol en camphre⁽¹³⁾. Il permet la préparation de nitrosites, à partir de carbures éthyléniques, des dérivés nitrés de l'acide abiétique et pyroabiétique et de la nitramine du camphre.

(12) WAGNER et ERTSCHIKOWSKY. *Loc. cit.*

Nous nous proposons d'ailleurs de reprendre cette oxydation par l'oxyde d'argent, en employant un fort excès de pinène par rapport à l'oxydant.

(13) BOEHRINGER et SOEHNE. *D. R. P.*, 182, 300 (1907).

Mais c'est aussi un réactif des carbones méthyléniques. Le malonate d'éthyle est transformé en mésoxalate d'éthyle avec un rendement de 85 p. 100⁽¹⁴⁾. WIELAND et BLOCH⁽¹⁵⁾ ont préparé des tricétones en faisant agir le peroxyde d'azote sur le dibenzoylméthane, sur l'anizoylbenzoylméthane, sur la benzoylacétone, et COLES, MANSKE et JOHNSON⁽¹⁶⁾ ont obtenu des dicétones, en particulier la phényl-1-propanedione, par l'action du peroxyde d'azote sur l'éthylphénylcétone. En plus de cette propriété oxydante, qui transforme un CH² méthylénique en CO (par saponification de l'oxime formée) le peroxyde d'azote a une propriété nitrante et se fixe sur les doubles liaisons. Nous indiquerons plus loin une préparation de la camphénylone à partir du camphène et basée sur cette propriété.

PRÉPARATION DU PEROXYDE D'AZOTE.

Comme au cours de nos recherches, nous avons été amené à utiliser d'assez grosses quantités de peroxyde d'azote, nous avons étudié et comparé de très près les différentes préparations du peroxyde d'azote au point de vue pratique.

- 1° Action de NO³H, d = 1,4, sur l'amidon;
- 2° Action du sulfate de nitrosyle sur l'eau⁽¹⁷⁾;
- 3° Action de NO³H, d = 1,4, sur As²O³.

Nous avons choisi la préparation de N²O⁴ par action de NO³H sur As²O³, car la conduite de cette manipulation est facile. Nous avons utilisé N²O⁴ ainsi préparé, sur le pinène, le nopinène, le camphène et le benzylidène-camphre.

Ces différentes opérations sont faites en diluant le corps à attaquer dans une ligroïne lourde Eb = 90-110°. Le mélange est fortement refroidi par la glace et le sel.

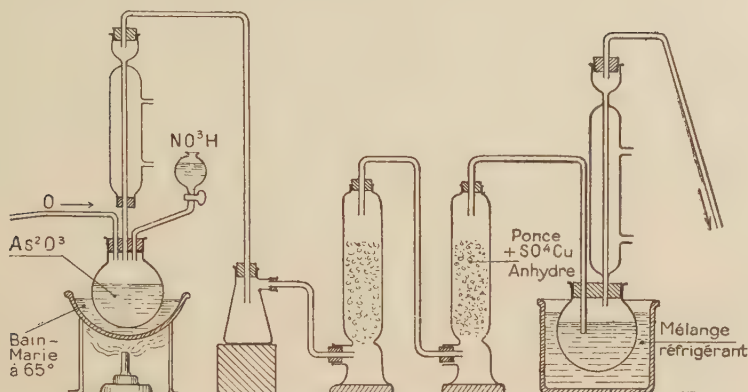
(14) GILMAN et JOHNSON. *Am. Chem. Soc.*, t. 50, p. 3341-3348 (déc. 1928).

(15) WIELAND et BLOCH. *D. Ch. G.*, p. 1524 (1904).

(16) COLES, MANSKE et JOHNSON. *Am. Chem. Soc.*, t. 51, p. 2269 (juillet 1929).

(17) SCHMIDT. *Annales de Physique et Chimie*, 8^e série, t. 12, p. 406 (1907).

Nous avons utilisé l'appareil suivant :



ACTION DU PEROXYDE D'AZOTE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE FRANÇAISE.

GENVRESSE⁽¹⁸⁾ a étudié l'action du peroxyde d'azote sur l'essence de térébenthine française et a isolé un alcool secondaire, *le pinénol*. Cet alcool, par oxydation chromique, donne une cétone : *la pinénone*. Comme l'auteur est parti d'essence française, qui contient 70 p. 100 de pinène gauche et 30 p. 100 de nopinène, l'alcool obtenu et la cétone dérivée doivent être des mélanges, et non des corps purs. Nous avons repris cette étude, en reproduisant les expériences de GENVRESSE, puis en utilisant du pinène α droit, tiré de l'essence de térébenthine d'Alep et du nopinène gauche tiré de l'essence de Bordeaux.

Cet auteur utilisait de l'essence de térébenthine française gauche. Le peroxyde d'azote était produit par la décomposition du nitrate de plomb desséché. Dans chaque opération, il faisait agir N_2O_4 , produit par la décomposition de 200 g. de nitrate de plomb sur 200 g. de pinène, donc avec un défaut très net de N_2O_4 .

A partir de 400 g. de pinène, il recueillait 40 g. d'alcool secondaire, ou pinénol; le rendement était donc de 8,9 p. 100.

(18) GENVRESSE, *Annales de Physique et Chimie*, 7^e série, t. 20, p. 394 (1900).

Les constantes de l'alcool étaient :

$$\begin{array}{lll} \text{Eb.}_{45} = 140^{\circ}\text{--}143^{\circ}; & d_{15} = 0,9952; \\ \text{Eb.}_{740} = 223^{\circ}; & n_D^{15} = 1,4970; & \alpha_D = -14^{\circ}66. \end{array}$$

Par oxydation chromique, il obtenait une cétone : la *pinénone*.

— Rendement, 65 p. 100 à partir de l'alcool.

$$\begin{array}{ll} \text{Eb.}_{43} = 132^{\circ}; & d_{15} = 0,9952; \\ & n_D^{15} = 1,5002; \\ & \alpha_D = -21^{\circ}22. \end{array}$$

Semicarbazone : F. 82° .

Oxime : F. 89° .

Le point de fusion de cette semicarbazone, signalé dans le mémoire de GENVRESSE, nous a semblé très bas. Il n'y a pas de cétones pures en série terpénique qui aient des semicarbazones fondant nettement au-dessous de 100° . Cela nous confirme, à priori, que la pinénone doit être un mélange complexe de cétones.

Nous avons d'abord reproduit cette expérience.

ACTION DE N^2O^4 SUR L'ESSENCE DE BORDEAUX.

Nous avons utilisé 400 g. d'essence de Bordeaux entraînée à la vapeur et séchée. Le pouvoir rotatoire était :

$$\begin{array}{l} [\alpha]_j = -34^{\circ}57; \\ [\alpha]_v = -39^{\circ}21. \end{array}$$

Le peroxyde d'azote était produit par :

$$\begin{array}{l} 200 \text{ cm}^3 \text{ ac. azotique } d = 1,4; \\ 250 \text{ g. As}^2\text{O}^3 \text{ pulvérisé.} \end{array}$$

La quantité de peroxyde produite est (comme dans les expériences de Genvresse) employée par défaut, par rapport à la quantité théorique. L'essence est refroidie par un mélange de glace et de sel, et N^2O^4 barbote pendant 7 heures.

La réaction terminée, le contenu du ballon est neutralisé, avec une solution de carbonate de soude, puis lavé, et le produit utile est entraîné à la vapeur d'eau.

Nous recueillons 250 g. de produits entraînables qui sont fractionnés. La majeure partie est de l'essence inattaquée, et nous conservons à la fin trois fractions (poids total, 40 g. environ) :

a) *Fraction I.* — Poids, 10 g.

Eb. : 65-80° sous 20 mm.

$$n_D^{23} = 1,4734;$$

$$d_{20} = 0,834.$$

b) *Fraction II.* — Poids, 15 g.

Eb. : 100-112° sous 20 mm.

$$n_D^{23} = 1,4859;$$

$$d_{23} = 0,970.$$

c) *Fraction III.* — Poids, 15 g.

Eb. : 112-115° sous 20 mm.

$$n_D^{20} = 1,4956;$$

$$d_{20} = 0,996.$$

Oxydation chromique de la fraction II :

Alcool présumé, 4,95 g.;

Acide acétique, 6 g.

On verse en trois fois :

Acide chromique, 2 g. 8, dans 8 g. acide acétique
à 75 %.

Ebullition : 1 heure.

On précipite par l'eau, rassemble à l'éther et on recueille après entraînement à la vapeur d'eau 4 g. d'un produit
 $n_D^{22} = 1,4829.$

Semicarbazone. — Nous avons fait la semicarbazone de ce produit :

4 g. cétone dans alcool à 95°;

4 g. chlorhydrate de semicarbazide;

4 g. 4 d'acétate de soude.

Contact : 6 jours. On entraîne à la vapeur d'eau la cétone non attaquée et on trouve après essorage et lavage une

semicarbazone fondant (brute) à 50° et recristallisée dans l'alcool méthylique à 80-83°.

Nous retrouvons donc la semicarbazone de GENVRESSE avec son point de fusion anormal.

ACTION SUR LE PINÈNE D'ALEP.

Le pinène α d'Alep entraîné à la vapeur d'eau et séché sur du sulfate de soude anhydre avait les constantes suivantes :

$$d_{15} = 0,8630; \quad n_D^{45} = 1,4715; \quad \alpha_j = + 41^{\circ}83.$$

L'action de N_2O_4 sur le pinène donne un alcool et un seul atome d'hydrogène du carbone méthylénique est attaqué pour donner un alcool secondaire. Ce résultat se retrouve dans l'attaque du cyclohexène par l'oxygène, dans l'attaque des acétyléniques vrais par $SeO_2^{(19)}$.

Le peroxyde d'azote était préparé à partir de :

$$\begin{array}{l} 200 \text{ cm}^3 \text{ acide azotique, } d = 1,4; \\ 250 \text{ cm}^3 \text{ As}^{2}O_3 \text{ pulvérisé,} \end{array}$$

et avec un courant d'oxygène.

650 cm³ de pinène α d'Alep sont placés dans un ballon Pyrex de 2 litres. Le barbotage de N_2O_4 est assez lent et le tout est refroidi par un mélange de glace et de sel.

Au bout de 3 heures, nous constatons une précipitation de cristaux blancs, assez volumineux (probablement du nitrosite de pinène α). Ces cristaux se liquéfient au contact de l'air en brunissant (oxydation).

La durée de la réaction est de 8 heures. Après un repos de 24 heures, le contenu du ballon est neutralisé au carbonate de soude, soigneusement lavé et entraîné à fond à la vapeur d'eau. Après séparation, extraction à l'éther des eaux, séchage, la rectification nous donne :

— 1° une fraction A : Poids, 285 g.

$$\begin{array}{lll} n_D^{25} = 1,4665; & d_{24} = 0,8585; & \alpha_j = + 41^{\circ}67; \\ & & \text{(tube de 10 cm.)} \\ & & \alpha_v = + 47^{\circ}74. \end{array}$$

C'est du pinène α non attaqué.

(19) TRUCHET, C. R., t. 196, p. 706 (1933).

— 2° une fraction intermédiaire B : Poids, 67 g.

$$n_D^{24} = 1,4665; \quad d_{24} = 0,8585; \quad \alpha_j = + 42^{\circ}47; \\ \text{(tube de 10 cm.)} \\ \alpha_v = + 48^{\circ}28.$$

— 3° une fraction C : Environ 48 g.

Nous avons rectifié cette fraction avec une colonne Crismer.

No DE LA FRACTION	POIDS	ROTATION TUBE DE 5 CM.		POINT D'ÉBULLITION	n_D	DENSITÉ
		α_j	α_v			
	g.					
I	10	+ 13°93	+ 15°50	Eb ₁₅ = 92°	$n_D^{25} = 1,4800$	$d_{26} = 0,941$
II	10	+ 11°81	+ 11°81	= 92°-93°	= 1,4865	= 0,939
III	9			= 95°	= 1,4925	= 0,969
IV	6			= 115°-120°	= 1,5018	= 0,991
V	3			= 127°-128°	= 1,5065	

Dosage des groupes OH (à l'aide d'un magnésien) :

Fraction I. — Alcool 80 %;

Fraction III. — Alcool 90 %.

Réfractions moléculaires. — Nous comparons les réfractations moléculaires trouvées à celle du *d*-verbénol⁽²⁰⁾ dont les constantes physiques sont :

d-verbénol retiré
de l'essence grasse du pinène α .

d-verbénol régénéré
de son éther borique.

$$d_{15} = 0,9745;$$

$$\text{Produit solide : F} = + 8^{\circ};$$

$$n_D^{20} = 1,4938;$$

$$d_{15} = 0,974;$$

$$\alpha_D = + 124^{\circ};$$

$$\alpha_D = + 59^{\circ}6;$$

$$\text{Eb.} = 214-216^{\circ}.$$

$$\text{Eb.}_6 = 89-90^{\circ}.$$

Le verbénol se déshydrate à la distillation, sous pression normale pour donner du verbénène.

$$\text{Eb.} = 159-160^{\circ};$$

$$d_{15} = 0,8832.$$

(20) BLUMANN et SCHMIDT. *Annalen*, t. 453, p. 48.

La réfraction moléculaire du *verbénol* est 45,43;

La réfraction moléculaire du *verbénène* est 43,05;

La réfraction moléculaire du *myrténol* est 46,25;

Les fractions de distillation ont les réfractions moléculaires suivantes :

	R. M. trouvée.
Fraction II	46,48
Fraction III	45,40
Fraction IV	45,45

Le verbénol ne donnant pas de dérivés cristallisés, nous avons préparé la cétone correspondante.

Oxydation chromique de la fraction IV :

Alcool présumé : 1 g. 8 dissous dans l'acide acétique.

On verse en trois fois :

anhydride chromique, 1 g. 4, dissous dans 1 cm³ d'eau additionnée de 2 g. 8 d'acide acétique cristallisable et en refroidissant énergiquement.

On précipite le tout dans 150 cm³ d'eau. On extrait à l'éther; la solution étherée est lavée avec une solution de soude à 20 %, puis évaporée. Le résidu d'évaporation est entraîné à la vapeur d'eau et isolé. On traite le résidu par un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution alcoolique. Après deux jours de contact, on entraîne à la vapeur d'eau. On obtient deux semicarbazones fondant, l'une à 170°, l'autre après cristallisations répétées dans l'alcool méthylique à 198-200°. On mélange cette dernière semicarbazone avec une semicarbazone obtenue à partir d'une verbénone d'origine différente. On constate que le point de fusion n'est pas sensiblement abaissé. Nous en concluons que la fraction alcoolique étudiée contient une forte proportion de verbénol. Cette fraction IV donnant d'autre part la réaction des aldéhydes (miroir d'argent), contient également une faible proportion de myrténol.

ACTION SUR LE NOPINÈNE.

En nous plaçant dans des conditions différentes (excès de N²O⁴), l'action de N²O⁴ sur le nopinène gauche de l'essence

de Bordeaux nous a donné une fraction cétonique dont la semicarbazone encore impure fondait à 170° après deux cristallisations dans l'alcool méthylique.

INTERPRÉTATION DE CES EXPÉRIENCES.

Nous retenons d'abord que le fait d'employer un gros excès de pinène par rapport au peroxyde d'azote nous conduit surtout à la production d'alcools et non de cétones. Dans l'action de N_2O_4 sur le nopinène nous avons opéré de façon inverse et nous avons surtout obtenu une cétone.

Il semble donc bien que l'attaque d'un carbone méthylénique activé se fasse en deux temps, formation de l'alcool secondaire, puis formation de la cétone.

De l'étude des produits d'oxydation obtenus avec le pinène α d'Alep et avec le pinène gauche, il résulte que le pinénol et la pinénone de Genvresse sont des mélanges *complexes*. Le premier serait probablement un mélange de verbénol, de pinocarvéol, de myrténol, avec une faible proportion des cétones ou aldéhydes correspondantes, et la pinénone serait un mélange de verbénone, myrténal, et de pinocarvone. De plus, le fait d'avoir obtenu avec le pinène α du verbénol et de la verbénone, et du myrténal et son alcool nous indique, comme nous voulions le vérifier, que le CH^3 et le CH^2 placés en α de la double liaison du pinène se sont bien attaqués, ce qui constitue une des propriétés les plus importantes déduites de la formule développée du pinène.

Ces premières conclusions nous ont amené à essayer l'action de SeO_2 sur le pinène.

II. — Action de l'oxyde sélénieux sur le pinène.

Récemment, RILEY et MORLEY ⁽²¹⁾ ont montré que l'oxyde sélénieux permettait d'oxyder les groupements méthyléniques activés par le voisinage d'un groupement cétonique $C=O$. Ils ont obtenu, par l'emploi de cette méthode et avec de bons rendements, des glyoxals substitués et des

(21) RILEY et MORLEY. *Chem. Soc.*, p. 1875 (Juin 1932).

dicétones. Cette méthode a été largement développée et étendue à de nombreux corps ⁽²²⁾.

Ces travaux nous ont conduit à entreprendre l'action de SeO_2 sur le pinène pour continuer la vérification de notre hypothèse de l'activation des carbones placés en α de la double liaison du pinène.

Nous avons ainsi obtenu, en collaboration avec G. DUPONT ⁽²³⁾, du myrténal (I) et du myrténol (II).



Cette méthode d'oxydation rend facilement accessible la préparation d'aldéhydes terpéniques éthyléniques, ou bien de cétones α -éthyléniques (carvotanacétone à partir du carvo-menthène).

PRÉPARATION DE L'OXYDE SÉLÉNIEUX.

Nous avons employé la méthode de Meyer ⁽²⁴⁾.

ACTION DE SeO_2 SUR LE PINÈNE D'ALEP.

Le pinène employé avait pour constantes :

$$d_{15} = 0,863; \quad n_D = 1,4715; \quad \alpha_D = + 41^{\circ}83.$$

Nous avons utilisé une molécule de pinène pour une molécule de SeO_2 . Le rendement en aldéhyde est de 35 % ⁽²⁵⁾.

Constantes : $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$.

$$\text{Eb}_{18} = 103-105^{\circ}; \quad \text{D}_{15} = 0,976; \quad n_D^{15} = 1,5020; \\ \alpha_D = + 16^{\circ}40.$$

Nous avons également préparé le composé inactif à partir de pinène inactif (mélange en proportions convenables de pinène α droit et de pinène α gauche, de Bordeaux).

(22) J. ALLARD. Thèse, Bordeaux (1933).

(23) G. DUPONT, W. ZACHAREVITCH et R. DULOU. *C. R.*, t. 198, n° 19 (Mai 1934).

(24) MEYER. *Ber.*, 55, 2.082 (1922), et *Ber.*, t. 60, p. 990 (1927).

(25) G. DUPONT, W. ZACHAREVITCH et R. DULOU. *Loc. cit.*

RECHERCHE DE LA CONSTITUTION.

Hydrogénation.

Le produit obtenu avec du noir de Pd ne fixe qu'une molécule d'hydrogène. Il possède donc une double liaison éthy-lénique.

Doubles liaisons conjuguées.

1° *Réfraction moléculaire.* — L'accord entre les deux valeurs suivantes de la RM, nous indique la présence d'une conjugaison.

Trouvé, 43,30;

Calculé, 44,75.

Nous avons tenu compte de l'exaltation due aux doubles liaisons conjuguées >C=C-C- soit 0,80 et de l'exaltation
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$
de 0,40 due au noyau bicyclique ⁽²⁶⁾.

2° *Combinaison avec H²S.* — Comme nous le verrons au chapitre IV, la combinaison avec H²S nous indique la présence de deux doubles liaisons conjuguées.

3° *Effet Raman.* — L'hydrogénation sur noir de Pd donne un composé saturé et la liaison C = O qui était primitivement en 1673 cm⁻¹ passe en 1722 cm⁻¹.

Dégradation de la molécule.

L'oxydation permanganique donne pour un composé actif un acide pinique F.83-84°, et pour un composé inactif un acide pinique F.99-100°.

L'épreuve du mélange avec un acide *i*-pinique F.96-97° provenant du traitement de l'acide *r*-pinonique F.101°, par l'hypobromite de soude ne donne pas d'abaissement du point de fusion.

Fonction aldéhyde. Dérivés caractéristiques.

Le produit d'oxydation du pinène par SeO₂ donne la réaction des aldéhydes (coloration avec le réactif de Schiff, miroir d'argent).

(26) K. AUWERS et HESSENLAND. *Ber.*, 41, 1801 (1908).

Semicarbazone du produit actif F.226°. La semicarbazone du myrténal fond à 228-229°. Nous avons par précipitation par l'eau obtenu une deuxième forme F.216°. Semicarbazone du produit inactif, F.207°.

Oxime : active, F. 71°;
 inactive, F. 101°;
Azine : F. 122°.

Pour compléter la détermination de la fonction aldéhyde nous nous sommes adressé à deux réactions caractéristiques de la fonction aldéhyde à l'exclusion de la fonction cétone.

a) *Acide β -naphthocinchoninique*. — Par ébullition de notre corps avec de l'acide pyruvique et de la β -naphtylamine, nous avons obtenu avec un rendement presque quantitatif un acide β -naphthocinchoninique F.270°, obtenu en le précipitant de sa solution dans l'acide formique à 100 p. 100 par 3 volumes d'éther.

b) *Acide ayant un même nombre d'atomes de carbone, obtenu par oxydation de l'aldéhyde*. — Nous avons utilisé la méthode de Delépine et Bonnet⁽²⁷⁾.

Nous avons obtenu un acide myrténique brut fondant à 50° puis recristallisé dans l'acide acétique dilué F.53°.

Avec un produit inactif nous avons obtenu un acide myrténique F.73-74° (recristallisé dans l'acide acétique dilué).

Poids moléculaire par titration :

calculé, 167; trouvé, 164.

Cette aldéhyde terpénique, par suite de son faible pouvoir rotatoire, de la présence d'une liaison éthylénique conjuguée à une liaison cétonique, de sa dégradation en acide pinique et de son oxydation en un acide en C¹⁰ (F.53°) peut être identifiée avec le myrténal.

L'attaque s'est produite en α sur le CH³ extérieur au noyau.

L'attaque ne s'est-elle pas produite en même temps en α sur le noyau ? Nous avons isolé, à partir des eaux restant

⁽²⁷⁾ DELÉPINE et BONNET, *Bull. Soc. Chim.*, p. 883 (1909).

dans le ballon à entraînement par la vapeur d'eau, un produit neutre soluble dans l'eau (8 g. pour 70 g. de pinène mis en réaction), qui nous a donné une semicarbazone F.174° (recrist. deux fois alcool méthylique), et dont nous n'avons fait qu'une étude superficielle. Nous pourrions émettre l'hypothèse que la verbénone formée aurait en milieu acide (acide sélénieux) subi à l'ébullition une coupure en méthylcyclohexénone et acétone. Cette coupure a été signalée par BLUMAN et ZEITCHELL dans l'action de SO^4H^2 dilué sur la verbénone. La méthylcyclohexénone donne en effet deux semicarbazones, l'une fondant à 198°, l'autre à 174°.

RÉACTION AVEC UN EXCÈS DE PINÈNE.

Parallèlement aux résultats obtenus avec N^2O^4 , nous avons obtenu une forte proportion d'alcool terpénique (Phtalate F.116°, dosage des groupes OH), et qui, oxydé par CrO^3 en milieu acétique, donne du myrténal.

L'odeur du produit ainsi obtenu rappelle celle du myrténol isolé à partir de l'essence de myrte par son éther borique.

Le mécanisme de l'oxydation des carbones méthyliques placés en α de la double liaison se fait bien en deux temps, passage à l'alcool, puis à l'aldéhyde.

Verbénone.

Pour l'étude de son spectre Raman, nous avons utilisé une verbénone extraite de l'essence grasse ⁽²⁸⁾ mais qui est mélangée d'une faible proportion de myrténal ainsi que l'a montré G. DUPONT ⁽²⁹⁾.

Une forme pure peut être obtenue par l'oxydation du pinène par l'oxygène en présence d'abiétate de cobalt ⁽²⁹⁾.

En résumé, nous avons montré que le pinène possède deux carbones méthyliques ou méthyléniques activés par le voisinage de la double liaison et que les réactifs oxydants (N^2O^4 , SeO^2), surtout lorsque le pinène est en assez gros excès, donnent des cétones ou aldéhydes α -éthyléniques mélangées des

(28) BLUMANN et ZEITSCHALL. *D. Ch. G.*, t. 46, p. 1178 (1913).

(29) G. DUPONT, W. ZACHARÉVITCH et R. DULOU. *Loc. cit.*

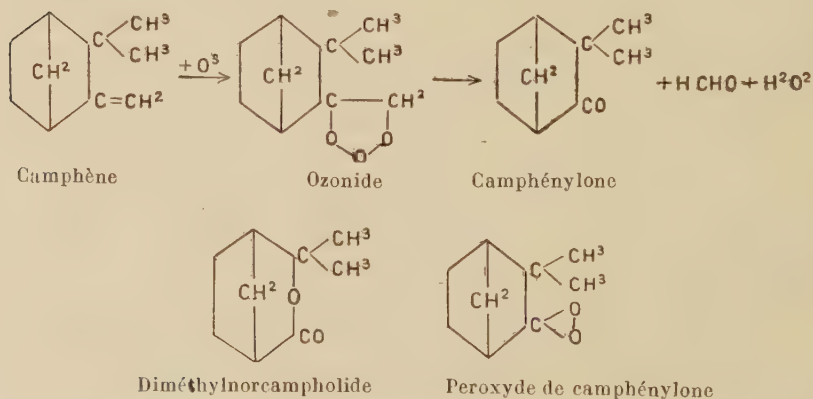
alcools correspondants ou de leurs produits d'oxydation ou de coupure immédiats. Cette propriété est fondamentale dans la chimie du pinène.

B. — La camphénylone.

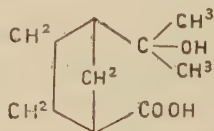
La camphénylone s'obtient à partir du camphène, qui est un produit industriel. Sa préparation au laboratoire peut s'envisager de deux façons : si on veut produire cette cétone en petite quantité, on peut employer la méthode par ozonisation; pour l'obtention en grosse quantité, nous avons utilisé et modifié la méthode de KOMPPA et HINTIKKA (30).

OZONISATION DU CAMPHÈNE (31).

Le camphène donne de la camphénylone avec un rendement de 30 p. 100 et une lactone, la diméthylnorcampholide provenant du peroxyde de camphénylone formé à partir de l'ozonide.



Cette olide se transforme en oxyde δ -oxycamphénionique



(30) KOMPPA et HINTIKKA. *D. Ch. G.*, t. 47, p. 1150 (1914)
 (31) SEMMLER. *D. Ch. G.*, t. 42, p. 246 (1909).

L'ozonide formé est détruit suivant la technique habituelle ⁽³²⁾; le tout est neutralisé au carbonate de soude et par un entraînement à la vapeur d'eau, on recueille la camphénylone.

MÉTHODE DE KOMPPA et HINTIKKA.

Ce procédé consiste à oxyder le camphène par les vapeurs nitreuses. Ces auteurs préparent le réactif oxydant par l'action de l'acide nitrique *sur l'amidon*. Nous avons utilisé l'action de l'acide azotique de densité 1,4 sur l'anhydride arsénieux As_2O_3 et obtenu, par cette modification, une amélioration du rendement en produit pur.

L'appareil utilisé est identique à celui employé pour l'action de N_2O_4 sur les différents pinènes.

Technique.

On fait passer lentement un courant de N_2O_4 dans une solution de 300 g. de camphène industriel ⁽³³⁾; dans 250 g. d'éther de pétrole bouillant entre 100 et 110° placé dans un ballon pyrex de deux litres refroidi à l'eau glacée.

La durée du premier passage de N_2O_4 est de 6 heures, puis le ballon est abandonné 24 heures à la température du laboratoire, et un deuxième passage de gaz est continué pendant 6 heures. Repos 12 heures, et une troisième action de N_2O_4 pendant 3 heures complète la réaction.

Le solvant se colore en brun foncé, et un nitrosite huileux, très épais, se dépose au fond du ballon.

Le contenu du ballon est neutralisé avec précaution par de la potasse aqueuse et versé dans un pyrex de 5 litres contenant une solution de potasse alcoolique composée de :

1.200 g. de potasse;
3 l. d'eau;
400 g. alcool à 95°.

On chauffe à reflux pendant 14 heures, et l'on constate un dégagement assez important d'ammoniaque.

On entraîne à la vapeur d'eau et après saturation du dis-

(32) HARRIES et PALMEN. *D. Ch. G.*, t. 43, p. 1432 (1910).

(33) Le camphène employé provenait des Industries Chimiques, de Facture (Gironde).

tillat avec NaCl et extraction à l'éther, on isole le mélange de cétone et d'éther de pétrole. Après séchage sur du sulfate de soude anhydre et évaporation de l'éther, le produit restant est fractionné.

Au début de la distillation, passent l'éther de pétrole et du camphène inaltéré qui sera utilisé dans une autre préparation. Puis à 190-192° sous pression normale, on recueille la camphénylone qui ne tarde pas à cristalliser.

Une nouvelle distillation sous pression réduite, purifie ce corps. Point de fusion : 34-35°. Rendement : 60 p. 100, tandis qu'avec la méthode de Komppa les rendements n'ont jamais dépassé 35 à 40 p. 100.

Suivant l'origine du camphène et suivant le mode de préparation, les points de fusion de la camphénylone obtenue sont assez variables. Nous verrons (chap. IV) que ces variations sont dues à la très forte constante cryoscopique de la camphénylone.

Voici les points de fusion obtenus par différents auteurs :

AUTEURS	MODE DE FORMATION	POINT DE FUSION	REMARQUES
W. JAGELKI (34) ..	Oxydation nitrique du camphène.	36°	Eb. 81/85° sous 15mm.
BLAISE et BLANC (35).	Action de NO ₂ H sur le camphène.	37°	Cétone régénérée de sa semicarbazone (F. 224°).
SEMMLER (36).....	Ozonisation du camphène.	40°	Après pls. distillations. Semicarbazone F. 223°. Oxime F. 109.
SEMMLER (37).....	Ozonisation de l'acétate d'énol de l'aldéhyde camphénylanique.		
KOMPPA et HINTIKKA (38)	Action des vapeurs nitreuses sur le camphène.	35-36°	
ASHAN (39).....	NO ₂ sur le camphène droit	41-42°	A partir du d-camphène.

PURIFICATION DE LA CAMPHÉNYLONE.

Il ressort de ces différentes préparations que cette cétone est impure, si elle n'est pas régénérée de sa semicarbazone.

(34) *D. Ch. G.*, t. 32, p. 1498 (Juin 1899).

(35) *Bull. Soc. Chim.*, p. 172 (1900).

(36) *D. Ch. G.*, t. 42, p. 246-252 (Janv. 1909).

(37) *D. Ch. G.*, t. 42, p. 962-966 (Mars 1909).

(38) *Loc. cit.*

(39) *Annalen*, t. 410, p. 223 (1913).

Les préparations donnent un produit brut fondant à 34-36°. C'est celui que nous utiliserons pour les différentes réactions avec le dimagnésien acétylénique.

Par suite de la forte constante cryoscopique de cette cétone, il suffit d'une très faible quantité d'impuretés (du camphène par exemple) pour abaisser de 3 à 4° le point de fusion de la cétone. Si l'on considère un point de fusion maximum de 40°, cette impureté comptée en camphène serait de l'ordre de 1,7 p. 100 et la camphénylone employée aurait une pureté de 98,3 p. 100.

Néanmoins, nous avons cherché à donner une méthode pratique de purification. Pour cela nous avons essayé trois moyens différents :

a) *La distillation*. — Avec une colonne Dupont à plateaux, de 50 cm. de longueur, nous avons obtenu, après deux tours de distillation, en éliminant les têtes, un produit fondant à 36°.

b) *Action de MnO_4K* . — Si nous supposons que l'impureté est du camphène (on obtient en effet un précipité jaunâtre avec le réactif de Denigès), une oxydation permanganique attaquera le carbure éthylénique et n'attaquera pas la camphénylone qui résiste bien à l'oxydation. Point de fusion obtenu : 36,5-37°.

c) *Régénération de la cétone, à partir de sa semicarbazone*. — La semicarbazone a été préparée suivant la méthode habituelle. Après un lavage très soigné, elle est traitée par l'acide oxalique à 20 p. 100. Après entraînement à la vapeur d'eau, extraction à l'éther, séchage, on obtient une cétone F. 37°-37,5.

Il semble donc que la distillation donne une cétone suffisamment pure pour des usages ultérieurs.

MÉCANISME DE LA RÉACTION.

BLAISE et BLANC⁽⁴⁰⁾ ont essayé de donner le mécanisme de l'oxydation du camphène, permettant d'obtenir une cétone avec un atome de carbone de moins que le carbure de départ. Mais n'employant pas pour le camphène la représentation de

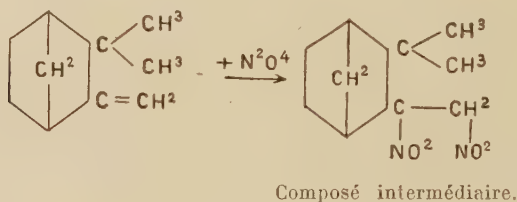
(40) BLAISE et BLANC. *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 64 (1900).

Wagner qui est classique, le mécanisme qu'ils donnent de cette réaction a moins de valeur. Ils supposent, comme stade intermédiaire, la formation d'aldéhyde camphénilanique dont la forme éolique $>C=CHOH$ serait scindée par N^2O^4 ou N^2O^3 en camphénylone et un autre corps. Mais l'étude de l'action du peroxyde d'azote sur les éols étant peu connue, il est difficile de se prononcer sur la validité de leur explication. Dans ce cas, l'action de N^2O^4 , ou N^2O^3 serait analogue à l'action de O^3 sur une double liaison (ce qui n'a d'ailleurs rien d'impossible).

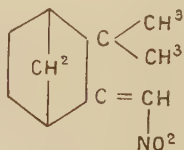
C'est à LIPP ⁽⁴¹⁾ que revient le mérite d'une explication logique, puisqu'il a pu isoler les différents produits intermédiaires de la réaction.

On sait que le peroxyde d'azote peut se fixer sur les doubles liaisons, pour donner un composé dinitré.

Sur le camphène, il donne :



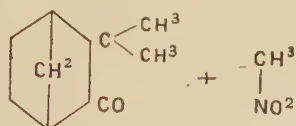
Ce composé transitoire perd spontanément NO^2H pour donner le camphène π nitré isolé par LIPP.



Puis l'action de la potasse alcoolique scinde ce corps à la

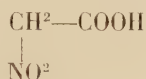
(41) LIPP. *Annalen*, t. 399, p. 241-260 (Sept. 1913).

double liaison en fixant les éléments de l'eau, et donne une cétone et du nitrométhane.

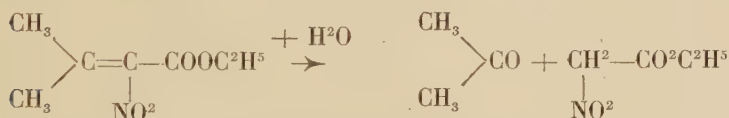


Camphénylone.

Mais ce dernier corps ne peut s'isoler dans le milieu réactionnel basique et se transforme en acide nitroacétique ⁽⁴²⁾.



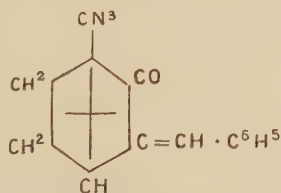
A vrai dire, le mécanisme indiqué par LIPP n'était pas nouveau puisque BOUVEAULT et WAHL ⁽⁴³⁾ avaient montré que l' α -nitrodiméthylacrylate d'éthyle obtenu par l'action de NO^3H sur le diméthylacrylate d'éthyle se dédouble sous l'influence de NH^3 , puis de l'eau, en nitroacétate d'éthyle et acétone (et cela avec un bon rendement).



H. WIELAND ⁽⁴⁴⁾ a également obtenu des aldéhydes par l'action de KOH alcoolique sur quelques nitrosites.

Nous avons voulu vérifier ce mécanisme, en l'appliquant en série terpénique, au benzylidène-camphre qui possède une double liaison en α du noyau.

Nous donnerons ainsi une synthèse nouvelle d'orthodicétones cycliques.



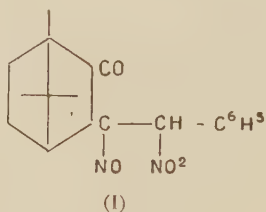
Benzylidène camphre.

(42) STEINKOFF. *D. Ch. G.*, t. 42, p. 3925-3929.

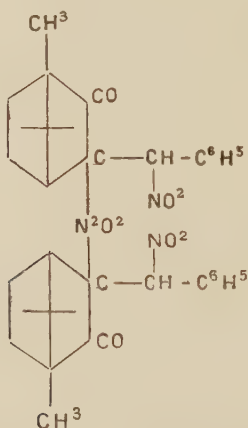
(43) BOUVEAULT et WAHL. *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 810 (1901).

(44) H. WIELAND. *Annalen*, t. 329, p. 223.

L'action des vapeurs nitreuses donne un nitrosite cristallisé (I), ou mieux suivant les notations de WIELAND (action de

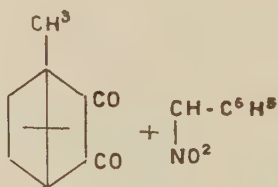


N^2O^3 ou ON-NO^2 , un pseudo-nitrosite.



Pseudo-nitrosite de benzylidène-camphre.

Le traitement par la potasse alcoolique à l'ébullition, dédouble ce corps en camphoquinone et phénylnitrométhane.



a) *Préparation du benzylidène-camphre* ⁽⁴³⁾.

On prépare le camphre sodé en chauffant dans du toluène :

50 g. de camphre,
8 g. de sodium,

et le camphre, sodé fraîchement, est lavé au toluène et mélangé avec 80 g. d'aldéhyde benzoïque (2 mol.). La masse s'échauffe et s'épaissit, on a soin de la maintenir homogène. Quand la réaction est terminée, on traite par l'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée au bisulfite de soude pour enlever l'excès d'aldéhyde, puis à l'eau, desséchée et évaporée. Il reste une huile qui renferme encore du camphre. On la chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur de camphre. Le résidu jaunâtre, broyé avec une baguette ou additionné d'un peu d'alcool, se prend en une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le point de fusion des cristaux obtenus est de 95°-96°

b) *Préparation du nitrosite de benzylidène-camphre.*

15 g. de benzylidène camphre sont placés dans un ballon pyrex de 500 cm³ et dissous dans 100 cm³ d'éther de pétrole. Les vapeurs nitreuses sont préparées à partir de :

500 cm³ NO³H, d. = 1,42;
20 g. As²O³ pulvérisé.

Le ballon est refroidi par un mélange de glace et de sel. Des cristaux de nitrosite se forment au bout de 10 minutes.

Dès que la réaction est terminée, les cristaux sont essorés, lavés à l'éther de pétrole glacé. Ils fondent à 185-186°.

Analyse. — Dosage d'azote (Dumas) : Forme pseudo nitrosite de Wieland. Mat. 0 g. 1472; $t.$ = 17°4; H = 765 mm.; Vol. azote : 11 cm³ 8.

Azote.

Trouvé	9,30 %
Calculé pour la formule	
pseudo-nitrosite	9,33 %

(43) HALLER, C. R., t. 113, p. 22 (1891).

c) Synthèse de la camphoquinone.

5 g. de dérivé nitré;
10 g. de KOH dissoute dans 20 cm³ d'eau
+ 20 cm³ alcool à 95 %

sont placés dans un ballon de 250 cm³.

On entraîne à la vapeur d'eau pendant la réaction.

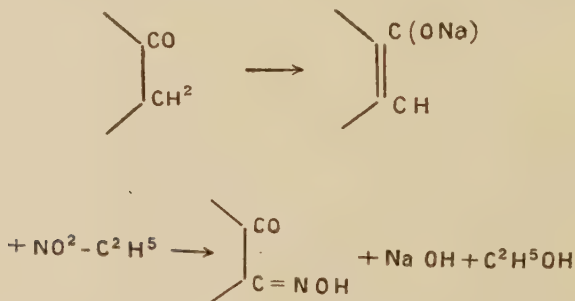
Les eaux sont fortement colorées en jaune. Après extraction à l'éther, séchage sur SO⁴Na² anhydre et évaporation, on obtient des cristaux jaunes qui, recristallisés dans l'éther de pétrole, fondent à 197°.

Ce sont des cristaux de camphoquinone. L'épreuve du mélange avec de la camphoquinone obtenue par oxydation du bornéol ⁽⁴⁶⁾ ne donne pas de dépression du point de fusion.

Analyse. — Mat. 0 g. 1927; CO² = 0 g. 5100; H²O = 0 g. 1470.

Calculé.	Trouvé.
C % 72,28;	72,18.
H % 8,43;	8,52.

Cette méthode de synthèse de quinones n'est pas plus simple que la méthode classique qui consiste à préparer le dérivé isonitrosé sur le carbone méthylénique voisin du CO par action du nitrite d'éthyle ou d'amyle sur le composé sodé.



La rupture de la double liaison C = N a lieu sous l'influence soit de l'acide nitreux, soit d'une solution de bisulfite de sodium concentré. Notre méthode permet une préparation de quinones, à partir des composés benzyldéniques obtenus facilement pour quelques cétones avec des agents de condensation autres que la soude ou les alcoolates (HCl, KCN, etc.).

(46) G. DUPONT, ALLARD et DULOU. *Bull. Soc. Ch.*, 4^e série, t. 53, p. 870 (1933).

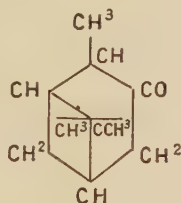
Elle montre bien la formation de quinones, par rupture de la double liaison extranucléaire $C = C$ en a du groupement carbonyle des cétones cycliques.

PREPARATION DE CETONES DIVERSES

Pour quelques réactions et pour l'étude des spectres Raman, nous avons été amenés à préparer quelques autres cétones terpéniques. Nous allons indiquer brièvement leur mode de préparation, les constantes physiques obtenues et les dérivés caractéristiques (semicarbazones, oximes, etc.).

1° Pinocamphone.

La pinocamphone est contenue dans l'essence d'Hysope. Nous avons distillé 500 g. d'essence d'Hysope (47) avec une



colonne Dupont de 50 cm. Nous avons obtenu les résultats suivants :

N ^{os} DES FRACTIONS	POIDS	TEMP. D'ÉBULL. SOUS 22 ^{mm}	ROTATION		INDICE 22 n_D	DENSITÉ d_{22}	OBSERVATIONS
			α_j	α_v			
1	50	62°	— 20°90	— 22°84	1,4742	0,8684	
2	20	63-65°	»	»	1,4763	»	
3	70	65-92°	— 17°88	— 20°44	1,4794	0,939	
4	120	92-95°	— 16°20	— 18°96	1,4731	0,948	
5	50	95°	— 15°60	— 18°15	1,4740	0,957	
6	60	97°	— 18°67	— 21°76	1,4760	0,960	
7	70	97-98°	— 19°	— 22°14	1,4775	0,960	
8	50	98-106°	— 21°30	— 24°80	1,4796	»	
9	»	106-140	— 20°70	— 24°30	1,4935	0,956	visqueux.
10	»	vers 160°	»	»	1,5003	»	

(47) Provenance SCHIMMEL et Cie.

Nous avons utilisé la fraction 5 :

$$\text{Eb.}_{22} = 95^{\circ}; \quad n_{\text{D}}^{22} = 1,4740; \quad d_{22} = 0,960.$$

Les constantes données par WALLACH sont :

$$\text{Eb.}_{765} = 212-213^{\circ}; \quad d_{15} = 0,9662; \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,47421.$$

Semicarbazone. — Nous avons préparé une semicarbazone qui fond à $227-228^{\circ}$. Cette fraction est de la pinocamphone pure. D'ailleurs son spectre Raman nous donne des indications très nettes : Raie cétonique en 1715 cm^{-1} (Voir chap. V).

Remarque. — Plusieurs auteurs ont signalé le nopinène dans l'essence d'Hysope. Ils ont caractérisé ce carbure par la formation d'acide nopinique. Le spectre Raman de la fraction 1 nous indique nettement la présence de nopinène : coïncidence de toutes les raies avec celles du spectre du nopinène de Bordeaux.

De plus, la dispersion rotatoire 1,096 nous indique aussi la présence de nopinène (1,0315, G. DUPONT).

2° Nopinone.

Nous avons employé pour sa préparation deux méthodes :

- a) par ozonisation du nopinène⁽⁴⁸⁾;
- b) par oxydation permanganique du nopinène.

Nous nous étendrons peu sur la première méthode; elle nécessite un appareillage de laboratoire assez coûteux.



La méthode par oxydation permanganique du nopinène a été mise au point par G. DUPONT⁽⁴⁹⁾.

Le nopinène employé possède les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Eb.}_{760} &= 163^{\circ}; & d_{15} &= 0,874; & [\alpha]_D &= -22^{\circ}65; \\ n_{\text{D}}^{15} &= 1,4852. \end{aligned}$$

(48) BRUS. Thèse, *Toulouse*, p. 83 (1929).

(49) G. DUPONT. *Bull. Inst. Pin.*, n° 103, p. 270 (1929).

Le rendement en nopinone est de 42 p. 100 à partir du nopinate de soude.

c) *Rectification de la nopinone.*

Les constantes physiques de la cétone obtenue sont :

$$\text{Eb}_{.18} = 98^{\circ}; \quad d_{15} = 0,9816; \quad n_D^{45} = 1,4777.$$

Elle cristallise dans un mélange réfrigérant.

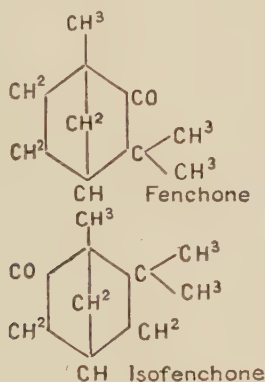
d) *Semicarbazone* :

- 2 g. de nopinone en solution dans l'alcool;
- 2 g. de chlorhydrate de semicarbazide;
- 2 g. 2 d'acétate de soude.

Au bout de deux jours, on recueille une semicarbazone F. 187-189° (bloc Maquenne) cristallisée dans l'alcool méthylique.

3° **Fenchone.**

Nous avons employé un produit industriel, sous-produit de la fabrication du camphre synthétique⁽³⁰⁾. Elle est obtenue



nue par oxydation de l'alcool fenchylique formé en même temps que le bornéol.

Un dosage à l'aide d'amidure de sodium nous donne un dégagement d'ammoniac provenant probablement d'une

(30) Provenant de l'usine de camphre de La Pallice.

cétone énolesable, vraisemblablement l'isofenchone, proportion environ 20 p. 100.

Constantes de la fenchone employée :

$$\text{Eb.}_{18} = 85^{\circ}; \quad d_{20} = 0,9481; \quad n_D^{20} = 1,4640; \quad \alpha_D = + 52^{\circ}16; \\ \alpha_v = + 60^{\circ}92.$$

PRÉPARATION DE LA SEMICARBAZONE.

Nous donnons une préparation détaillée de la semicarbazone de la fenchone qui n'est pas facile à réaliser avec la technique habituelle. Cette méthode est due à WALLACH⁽⁵¹⁾.

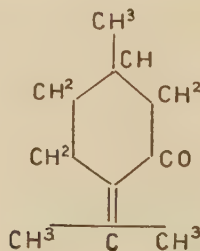
On fait dissoudre 10 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 10 g. d'acétate de soude dans 20 cm³ d'eau, et on y mélange une solution de 10 g. de fenchone dans 50 cm³ d'alcool, et on abandonne le tout pendant une semaine à la température du laboratoire.

On chasse l'alcool et la fenchone inattaquée en entraînant à la vapeur d'eau, et on obtient comme résidu la semicarbazone. On la cristallise dans l'alcool dilué. Pour la fenchone pure, on trouve pour les formes *d* ou *l* un point de fusion de 182-183°. Nous avons trouvé pour notre échantillon de fenchone un point de fusion de 180°.

Remarquons que le camphre qui souille très souvent la fenchone donne rapidement une semicarbazone, ce qui permet de les séparer.

4° Pulégone.

Pour isoler la pulégone, nous sommes partis d'une essence de menthe Pouliot. Nous l'avons isolée par sa combinaison



⁽⁵¹⁾ WALLACH, *Annalen*, t. 333, p. 209 (1907).

bisulfitique. Nous avons distillé 1 kg. d'essence de menthe Pouliot à la colonne Dupont à plateaux de 50 cm. de hauteur. D'après SAVART (32), cette essence contient 16 à 18 p. 100 d'isopulégone.

N° DE LA FRACTION	POIDS	Eb. 20mm.	d_{49}	n_D^{49}	ROTATION α_D^j	OBSERVATIONS
	gr.					
1	20	70-100°	0,917	1,4749	+ 19° 04	
2	65	100-101°	0,931	1,4791	+ 22° 56	
3	93	101-103°	0,936	1,4830	+ 23° 75	
4	94	103-104°	0,939	1,4840	+ 22° 15	
5	133	104-105°	0,937	1,4878	+ 23° 00	
6	175	105° 5	0,936	1,4853	+ 23° 60	
7	194	105° 5	0,935	1,4861	+ 24° 30	cétone pure
8	141	105° 5	0,939	1,4863	+ 24° 15	
9	45	105° 5	0,940	1,4863	+ 21° 36	
Pertes	40					

Nous avons utilisé la fraction 7 et préparé sa combinaison bisulfitique.

100 g. de pulégone sont agités avec 300 cm³ d'une solution de bisulfite à 30° B. et 50 cm³ d'alcool à 95°. L'agitation dure environ 8 jours. Après essorage et lavage, le gâteau est malaxé avec de l'alcool tiède, et on décompose la combinaison bisulfitique par une solution de KOH à 10 p. 100.

Constantes physiques :

$$\text{Eb.}_{18} = 105^\circ; \quad n_D^{45} = 1,4870; \quad d_{15} = 0,934.$$

Cette forme doit être pratiquement exempte d'isopulégone, qui ne donne pas de combinaison bisulfitique.

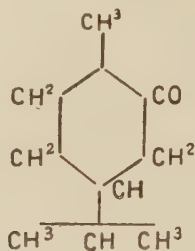
3° Tétrahydrocarvone ou carvomenthone.

Nous avons préparé la tétrahydrocarvone à partir de la carvone retirée de l'essence de Carvi.

VAVON, par hydrogénation sur le noir de platine, en fixant au maximum l'hydrogène, a obtenu la tétrahydrocarvone.

(32) SAVART. Thèse, Lyon, p. 127 (1926).

Nous avons préféré opérer avec l'oxyde de platine d'Adams⁽⁵³⁾ qui est moins fragile et d'un emploi moins délicat.



Tétrahydrocarvone.

Nous sommes partis d'une carvone naturelle :

$$\text{Eb.}_{18} = 111^{\circ}; \quad d_{18} = 0,965; \quad n_{\text{D}}^{48} = 1,4991; \quad \alpha_{\text{D}} = + 61^{\circ}5.$$

Le poids de carvone était de 60 g. La quantité d'hydrogène fixée a été de 21 litres (théorie, 19 l. 200). La vitesse d'absorption est d'environ 1 l. à l'heure. Au milieu de l'opération, on ajoute 60 g. d'alcool à 95° pour faciliter l'hydrogénation. La vitesse passe à 1 litre toutes les 12 minutes puis baisse à partir du dix-septième litre, à un demi-litre d'hydrogène par 12 minutes.

Le produit obtenu a été fractionné sur colonne Crismer en deux fractions :

a) *Fraction A.* — $\text{Eb.}_{22} = 104-106^{\circ}$; Poids, 25 g.

$$n_{\text{D}}^{24} = 1,4540; \quad d_{24} = 0,905; \quad \alpha_{\text{D}} = - 21^{\circ}5.$$

Réfraction moléculaire : $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$.

Calculé : 46,39;

Trouvé : 46,40.

b) *Fraction B.* — $\text{Eb.}_{22} = 104-107^{\circ}$; Poids, 31 g.

$$n_{\text{D}}^{24} = 1,4558; \quad d_{24} = 0,909; \quad \alpha_{\text{D}} = - 21^{\circ}.$$

Semicarbazone. — Point de fusion, après deux cristallisations dans l'alcool méthylique : 193-195° (bloc Maquenne).

(53) *Organic Synthesis*, t. 8, p. 92.

6° Dihydrocarvone.

Nous avons préparé la dihydrocarvone à partir du dihydrocarvéol obtenu suivant la technique de Wallach⁽³⁴⁾. Par oxydation chromique, nous obtenons après fractionnement un produit ayant les constantes suivantes :

$$d_{22} = 0,933; \quad n_D^{22} = 1,4774.$$

Les constantes trouvées dans la littérature sont pour :

la dihydrocarvone naturelle :

$$\text{Eb.}_{736} = 221^\circ; \quad d_{15} = 0,9297; \quad n_D^{20} = 1,47107.$$

la dihydrocarvone, forme droite :

$$\text{Eb.}_{760} = 221-222^\circ; \quad d_{19} = 0,928; \quad n_D^{43} = 1,4717.$$

Nous avons purifié cette cétone à l'aide de sa combinaison bisulfitique :

Oxime : F. 87-89° (Bloc Maquenne).

7° Carvotanacétone.

Nous avons hydrogéné la carvone en employant comme catalyseur l'oxyde de platine d'Adams.

Constantes de la carvone de départ (voir plus haut).

Constantes de la carvotanacétone obtenue :

$$\text{Eb.} = 228^\circ; \quad d_{18} = 0,936; \quad n_D^{48} = 1,4810.$$

— Rendement : 100 %.

Semicarbazone : F. 173°-174°.

Oxime : F. 97°.

8° Menthone.

Nous avons oxydé le menthol par le mélange sulfochromique⁽³⁵⁾.

$$\text{Constantes} : d_{18} = 0,895; \quad n_D^{18} = 1,4538.$$

— Rendement : 80 %.

(34) WALLACH, *Annalen*, t. 273, p. 111 (1893).

(35) BECKMANN, *Annalen*, t. 230, p. 323 (1899).

9° Carvone.

Elle est extraite de l'essence de Carvi ⁽³⁶⁾ par sa combinaison sulhydrique. Sa préparation sera détaillée dans le chapitre III.

— Rendement 90 %.

10° Thuyone.

La thuyone employée a été traitée par une solution de bisulfite à 30° B. La décomposition de cette combinaison nous a fourni une cétone possédant les constantes suivantes :

$$\text{Eb.}_{760} = 201\text{-}203^{\circ}; \quad d_{15} = 0,920; \quad n_D^{45} = 1,5386.$$

— Rendement : 80 %.

(36) Provenance SCHIMMEL et Cie.

CHAPITRE II

ACTION DE L'ACÉTYLÈNE ET DU DIMAGNÉSIE ACÉTYLÉNIQUE

L'action de l'acétylène ou l'action du dimagnésien acétylénique sur les cétones terpéniques, dans le but d'obtenir des alcools tertiaires acétyléniques vrais ou des glycols acétyléniques, est intéressante à deux points de vue :

— a) Les alcools tertiaires acétyléniques vrais permettent par leur hydrogénation l'obtention d'alcools tertiaires éthyléniques ou saturés, et leur facile transposition par l'acide sulfurique ou formique en aldéhydes éthyléniques ouvre une nouvelle voie aux synthèses en série terpénique⁽¹⁾.

— b) L'action d'un magnésien acétylénique sur les cétones terpéniques doit permettre la caractérisation du groupe carbonyle, parfois difficilement décelable par les méthodes usuelles (oximes, semicarbazones) par suite d'empêchement stérique. Les glycols acétyléniques sont en général bien cristallisés, insolubles dans l'eau, et ont pour leurs deux formes, stéréoisomériques, des points de fusion bien nets.

Cette étude, déjà ébauchée par RUPE⁽²⁾ pour les alcools, par IOSITCH⁽³⁾ pour les glycols, n'avait pas été appliquée systématiquement à la série terpénique. Nous avons pensé combler cette lacune et donner des détails de préparation de quelques matières premières dérivées des cétones bicycliques et susceptibles d'une étude plus développée.

(1 et 2) RUPE. *Annalen*, t. 439, p. 200.

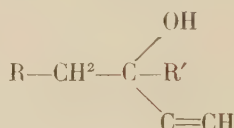
(3) IOSITCH. *Journal Soc. Phys. Chim. R.*, t. 38, p. 656-659 (1906).

Nous diviserons ce chapitre en deux parties :

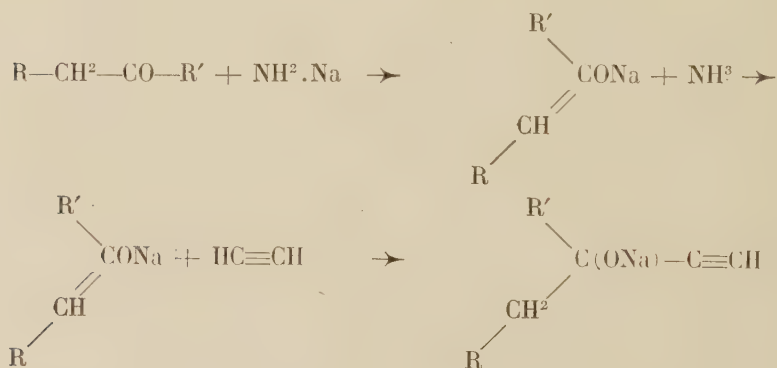
- 1° Action de C^2H^2 sur les cétones terpéniques sodées;
- 2° Action du dimagnésien acétylénique sur les cétones terpéniques.

ACTION DE L'ACETYLENE SUR LES CETONES TERPENIQUES SODEES

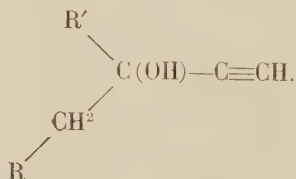
Les cétones $R - CH^2 - CO - R'$, après sodation, réagissent avec l'acétylène pour donner des dialcoyléthinylicarbinoles de la forme :



Les cétones sont sodées avec l'amidure de sodium en milieu étheré ou benzénique :



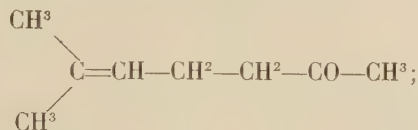
Le composé sodé est décomposé par l'eau et donne :



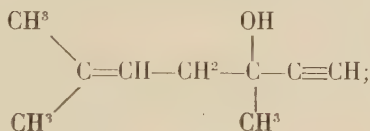
On peut schématiser la réaction de la façon suivante :



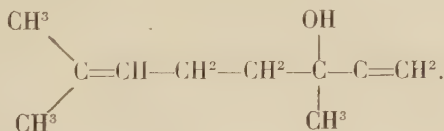
De nombreux chercheurs ont utilisé cette réaction ⁽⁴⁾ pour les cétones aliphatiques (acétone, méthyléthylecétone, diéthylecétone, etc.). En série terpénique, RUZICKA et FORNASIR ⁽⁶⁾ ont fait la synthèse du linalol, alcool en C¹⁰H¹⁸O, fourni principalement par l'essence de linaloé, et de laquelle il est retiré par son éther phtalique. Ces auteurs ont sodé par l'amidure de sodium la méthylhepténone :



et par l'action de l'acétylène obtiennent :



qui est le déhydrolinalol. Ce produit, hydrogéné par le sodium en présence d'éther humide a fourni, par fixation de 2H, sur la double liaison acétylénique, le linalol, avec un rendement de 78 p. 100.



RUZICKA ⁽⁷⁾ a appliqué la même réaction à la synthèse du nérolidol, alcool de formule C¹⁵H²⁶O, qui se trouve dans

(4) *Farben, Fabr. V. Baeyer*. Brev. allem. n° 280.226 (1913).

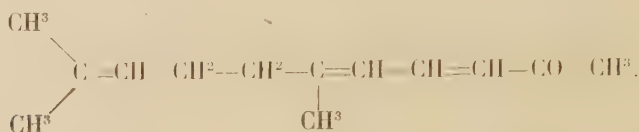
(5) LOCQUIN et SUNG-WOUSENG. *Bull. Soc. Chim.*, t. 32, p. 1543-1544.

(6) RUZICKA et FORNASIR. *Helv. chem. Acta*, vol. II, p. 182 (1919).

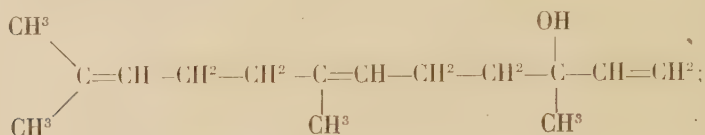
(7) RUZICKA. *Helv. Chem. Acta*, p. 483 (juin 1923); NAEF. Brev. Fr. n° 578.882.

l'essence de néroli (6 p. 100). C'est un isomère du farnésol.

La cétone terpénique de départ est la dihydropseudoionone, préparée suivant VERLEY⁽⁸⁾ par hydrogénation, en présence de nickel à 50°, de la pseudoionone (condensation du citral et de l'acétone).

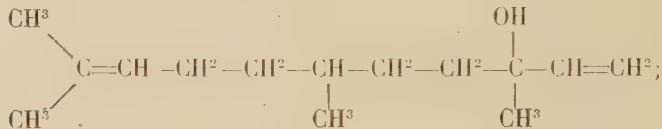


La condensation avec C_2H_2 suivie d'hydrogénation donne le nérolidol inactif :



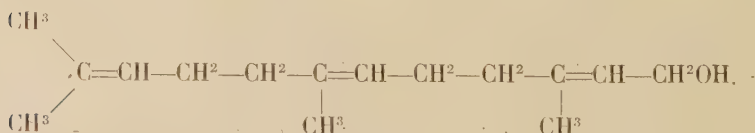
composé à trois doubles liaisons.

On peut obtenir directement par la même méthode le dihydronérolidol :



en partant de la tétrahydropseudoionone⁽⁹⁾.

On peut passer du nérolidol au farnésol, alcool sesquiterpénique aliphatique, qui existe dans l'essence de rose (10 p. 100), d'acacia Farnesa, dans le beurre d'Ambrette, etc., en oxydant par l'acide chromique, en milieu acétique, le nérolidol et hydrogénant, par l'amalgame de Na, le farnésal obtenu. Suivant RUZICKA, la formule développée du farnésol serait :



(8) VERLEY. *Bull. Soc. Chim.* (4^e), t. 33, p. 606 (1924).

(9) RUZICKA, *Helv. Chem. Acta*, p. 483-492 (juin 1923).

Ce corps présente un parfum particulièrement curieux. Il sert à nuancer les parfums de fleurs synthétiques. Il rappelle le parfum du tilleul.

Cette méthode de condensation prend une importance capitale si on envisage la préparation du phytol, alcool éthylique en $C^{20}H^{30}OH$, obtenu par F. GOTTWALT-FISHER en 1929 (10) en traitant le bromure de tétrahydrofarnésyle suivant une synthèse acétylacétique et en réduisant le produit obtenu. Le phytol joue un rôle important dans les chlorophylles, et il semble y avoir d'après KARRER et BACKMAN une liaison étroite entre le phytol, le carotène et la xanthophylle.

En série cyclique, l'action de l'acétylène a été étendue à la cyclopentanone, à la cyclohexanone, à la méthylcyclohexanone, à la menthone, à la tétrahydrocarvone (11). LOCQUIN et LEERS (12), en traitant par l'acétylène l' α - α -diméthylcyclopentanone, ont esquissé une synthèse totale du camphre. Nous avons voulu appliquer cette méthode à quelques cétones terpéniques bicycliques (camphre, nopinone, fenchone, pino-camphone).

AUTRES MÉTHODES DE PRÉPARATION D'ALCOOLS TERTIAIRES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.

1° Les alcools tertiaires acétyléniques vrais peuvent aussi être obtenus par condensation des cétones avec l'acétylène monosodé, mais la manipulation est assez délicate et assez irrégulière. C'est ainsi que HESS et MUNDERLOCH (13), préparant l'acétylène monosodé par action de C^2H^2 sur Na dans NH^3 liquéfié, le font réagir sur l'acétone, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde et l'aldéhyde benzoïque.

Ils obtiennent avec l'acétone 1 p. 400 du 3-méthylbutinol, avec l'acétaldéhyde (25 g.) du butine 2-ol (1 g. 4), rien avec la

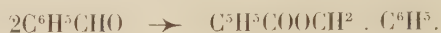
(10) F. GOTTWALT-FISHER et KURT LÖWENBERG. *Annalen*, t. 475, p. 183.

(11) H. RUPE et E. KAMBLI. *Helv.* IX, p. 672 (1926); H. RUPE, MESSNER et KAMBLI. *Helv.* XI, p. 449 (1928); H. RUPE et GIESSLER. *Helv.*, XI, p. 636 (1928); H. RUPE, WIRTZ et P. LOTTER. *Helv.* XI, p. 963 (1928).

(12) H. RUPE et GASSMAN. *Helv.* XII, p. 493 (1929).

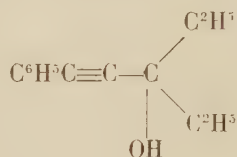
(13) LOCQUIN, LEERS et ELCHOZY. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, p. 1113 (1923). HESS et MUNDERLOCH. *D. Ch. G.*, t. 31, p. 377 et 384 (1918).

formaldéhyde, et, avec la benzaldéhyde, ils obtiennent du benzoate de benzyle confirmant la réaction de Kohn et Trantom⁽¹⁴⁾.



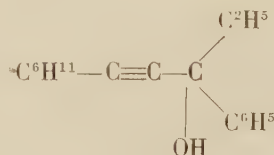
Néanmoins, la technique de la préparation de l'acétylène monosodé a été améliorée récemment⁽¹⁵⁾ et doit permettre l'application de cette méthode.

Cette même réaction s'effectue avec de bons rendements en utilisant le phénylacétylène et le sodium. HURD et COHEN⁽¹⁶⁾ ont condensé la benzophénone avec le phénylacétylure de sodium et obtenu, avec un rendement de 65-70 p. 100, l'alcool phénylpropargylique;



préparé différemment par MOUREU et DUFRAISSE⁽¹⁷⁾.

De même la cyclohexanone donne l'alcool



2° On peut rencontrer les alcools acétyléniques vrais dans l'action du dimagnésien acétylénique sur les cétones. Cette remarque a été précisée par M. LESPIEAU⁽¹⁸⁾ et étendue à de nombreuses aldéhydes et cétones. Il fait agir sur le dimagnésien acétylénique une quantité d'aldéhyde de l'ordre de 3/10 de molécule par atome-gramme de magnésium. Il se forme du glycol acétylénique et l'alcool vrai avec un rendement pouvant atteindre 25 p. 100 de ce qu'il devrait être si

(14) KOHN et TRANTOM. *Chem. soc.*, t. 75, p. 1155.

(15) TCHAO YIN LAL. Thèse, Lyon, p. 39 (Laboratoire Grignard) (1932).

(16) HURD et COHEN. *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, t. 53, p. 1068-1077 (Mars 1931).

(17) MOUREU et DUFRAISSE. *Bull. Soc. Chim.*, t. 37, p. 1110.

(18) R. LESPIEAU. *Bull. Soc. Chim.*, p. 993 (1926).

toute la cétone était transformée en alcool. Ces rendements peuvent aussi descendre au voisinage de 10 p. 100. On peut, suivant cet auteur, expliquer cette formation, en admettant l'attaque du corps réagissant sur une seule extrémité de la chaîne. $\text{BrMg C} \equiv \text{C.Mg Br}$; on peut aussi admettre la présence d'un monomagnésien de l'acétylène $\text{Br Mg C} \equiv \text{CH}$, mais il n'y a là qu'une hypothèse qu'on ne peut étayer par des raisons définitives, malgré des travaux récents sur la question.

Nous verrons plus loin que l'on peut obtenir pour certaines cétones particulières (la fenchone par exemple) des alcools tertiaires acétyléniques vrais, mais probablement à la suite d'une vitesse de réaction lente de la cétone, sur le dimagnésien acétylénique.

TECHNIQUE EMPLOYÉE.

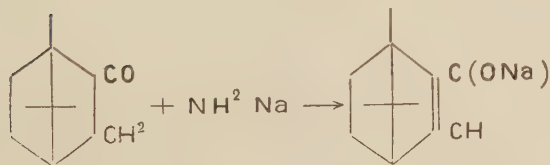
La technique employée peut varier d'abord par le mode de sodation. On peut employer soit le sodium, soit l'amidure de sodium. Le sodium permet d'obtenir l'énolate, mais donne en même temps le produit de réduction de la cétone; c'est ainsi que le camphre donne du camphre sodé et du bornéol sodé, ce qui diminue les rendements; l'alcoolate ne réagissant pas avec C^2H^2 .

Pour le camphre et la pinocamphone, nous avons employé l'amidure de sodium.

La technique peut varier aussi par le mode d'action de l'acétylène, en *appareil clos* ou *par un long barbotage*.

I. — Action de C^2H^2 sur le camphre sodé.

a) PRÉPARATION DU CAMPHRE SODÉ.



Dans un ballon de 2 litres, muni d'un réfrigérant ascen-

dant et d'un tube à dégagement de 1 mètre plongeant dans un flacon plein de mercure, on introduit :

152 g. de camphre sec;
700 cm³ d'éther anhydre;
45 g. d'amidure de sodium pulvérisé.

L'appareil est étanche à l'air et l'ammoniac dégagé est entraîné à l'extérieur.

On chauffe au bain-marie 6 à 7 heures. Au bout de ce temps le dégagement de NH³ devient très lent. Une opération a été faite en dosant NH³ dégagé, par barbotage dans une solution titrée d'acide sulfurique montrant que le rendement est de l'ordre de 90 p. 100.

Le ballon est refroidi dans un mélange de glace et de sel, et mis en communication avec une trompe pendant 2 à 3 minutes pour éliminer une grosse partie du gaz ammoniac dissous dans l'éther anhydre. Le contenu du ballon est de couleur jaunâtre.

Le camphre sodé en suspension dans l'éther est transvasé dans le ballon à réaction.

b) PRODUCTION ET PURIFICATION DE L'ACÉTYLÈNE.

L'acétylène est produit dans un générateur industriel de 150 litres placé à l'extérieur du laboratoire. A la sortie du gazomètre le gaz est purifié dans une série de flacons contenant :

Le premier, une solution chlorhydrique de chlorure mercurique;

Le deuxième, une solution très légèrement nitrique d'azotate de cuivre;

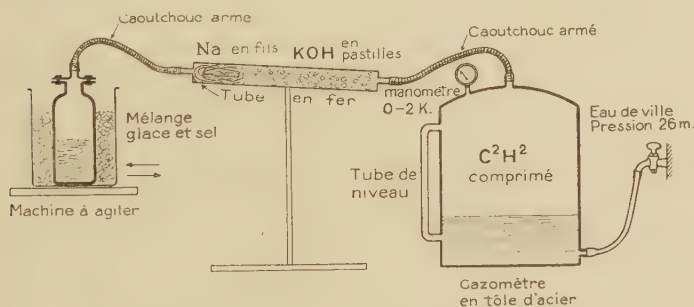
Le troisième, une solution concentrée de potasse.

L'acétylène ainsi purifié possède une odeur éthérée et a perdu son odeur aliacée. Il est emmagasiné dans un réservoir en acier de 50 litres, où l'on peut le comprimer à l'aide d'eau sous pression, à une pression d'environ 14 mètres

comptés en eau (19). Un manomètre permet de mesurer la pression à l'intérieur du réservoir.

c) La bouillie de camphre sodé est placée dans un récipient en verre très épais, et après avoir chassé l'air par un courant d'acétylène bien sec, on met la communication avec le réservoir d'acétylène légèrement comprimé. Entre ce récipient et le réservoir de gaz, l'acétylène est séché sur des pastilles de potasse contenues dans un tube de fer de 1 m. de long et de 4 cm. de diamètre intérieur et parfaitement étanche (sur 10 cm. de longueur, à l'intérieur du tube de fer sont placés des fils de Na pour compléter la dessiccation). Les tubes de liaison sont des tubes armés (utilisés dans la soudure auto-gène). Le récipient contenant le camphre sodé est placé sur une machine à agiter et énergiquement refroidi.

L'absorption commence rapidement et, dès que la pression baisse notablement dans le réservoir d'acétylène, une nouvelle compression la ramène à sa valeur initiale, afin de ne pas trop diminuer la vitesse de réaction. Un tube à niveau (identique à celui employé sur les chaudières à vapeur) permet de suivre la variation de niveau à l'intérieur du réservoir et aussi de connaître, après graduation préalable, la quantité d'acétylène absorbé.



Absorption de l'acétylène sous pression.

d) Nous avons aussi employé une technique différente déjà utilisée par Von MERLING et par Ruzicka et Fornasir. On fait

(19) Il serait dangereux, par suite des risques d'explosion, de le comprimer davantage.

Nous disposons au laboratoire d'une pression d'eau d'environ 26 m.

barboter l'acétylène sec dans la cétone sodée, en suspension dans l'éther anhydre pendant 24 heures, mais en plus, nous agitions avec un appareil mécanique.

L'acétylène provenant du générateur industriel est purifié comme précédemment et séché dans trois grands flacons sécheurs : l'un contenant de la potasse en plaques, l'autre de la ponce phosphorique, et le troisième du sodium en fils.

Le ballon à réaction de 2 litres porte une tubulure d'arrivée de l'acétylène (avec un dispositif permettant de la déboucher si elle s'obstrue pendant la réaction), une ampoule à brome, un réfrigérant ascendant et un agitateur étanche à joint de mercure.

e) Nous opérons chaque fois sur une molécule de camphre sodé. Après *absorption* de l'acétylène et traitement par l'eau, l'éther contenant le corps et l'alcool acétylénique est lavé et séché sur SO_4Na_2 anhydre.

Pour isoler l'alcool acétylénique vrai formé, deux moyens s'offrent à nous :

1° Enlever le camphre par un réactif qui laisse intact l'alcool acétylénique vrai (par exemple par sa semicarbazone). La séparation se fait très bien dans une solution alcoolique, mais l'alcool acétylénique vrai est souillé d'une faible proportion de glycol acétylénique. De plus, l'action de la semicarbazide est complète, mais l'opération étant coûteuse, nous y avons renoncé.

2° Enlever l'alcool tertiaire acétylénique vrai par sa combinaison argentique. Nous avons le choix entre une solution aqueuse de nitrate d'argent à 10 p. 100 et une solution aqueuse de NO_3Ag à 5 p. 100, mais ammoniacale.

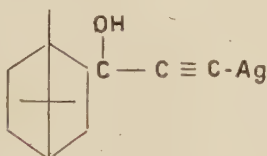
Le résidu solide (camphre + alcool acétylénique) est dissous dans cinq parties d'alcool à 93° et la solution de NO_3Ag est versée par petites portions et bien agitée. Il se forme un précipité blanc, volumineux, tirant sur le gris. On essore et on lave successivement avec de l'eau ammoniacale, de l'eau distillée, de l'alcool et de l'éther.

ALCOOL ACÉTYLÉNIQUE VRAI.

Analyse du composé argentique. — Subst. : 0 g. 8806; KCNS :
 $0,943 \frac{N}{10}$.

Dilut. 10; $n = 11,8 \text{ cm}^3$.

Ag.
 Trouvé : 37,62 %;
 Calculé : 37,89 %.



Régénération de l'alcool.

Le composé argentique est traité au bain-marie (réfrigérant à reflux) par une solution diluée d'HCl (5 p. 100). L'alcool régénéré de son composé argentique est dissous au fur et à mesure par une couche d'éther. Il se précipite abondamment du chlorure d'argent.

Après décantation de l'éther, plusieurs lavages à l'éther, puis à l'eau distillée, séchage sur SO_4Na^2 anhydre et évaporation, on obtient des cristaux dont le point de fusion au bloc Maquenne est de 83° .

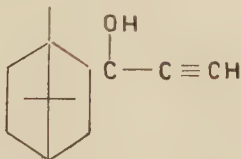
— Rendement : 20 %.

Dosage des groupes OH. — Subst. : 0 g. 1198; Magnésien employé : $\text{C}^2\text{H}^5 \text{ Mg Br}$.

Vol. d'éthane dégagé : 89 cm^3 ; $\text{H} = 752 \text{ mm.}$; $t = 18^\circ$.

Trouvé V_0 : $35,3 \text{ cm}^3$;

Calculé : 32 cm^3 .



Réfraction moléculaire en solution dans l'alcool absolu. — Concentration, 4,6 %.

Calculé : 52,73;

Trouvé : 53,40 $\Delta = 0,67$.

Analyse. — Mat. : 0 g. 1853; $\text{CO}^2 = 0$ g. 5489; $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 1682.

	Calculé.	Trouvé.
C %	80,81;	80,62;
H %	10,11;	10,10.

II. — Action de C^2H^2 sur la nopinone sodée.

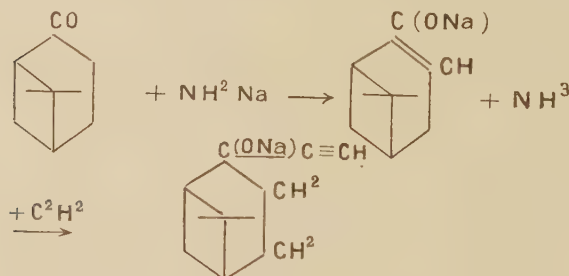
Nous avons employé :

Nopinone : 30 g. dans 150 cm^3 d'éther anhydre;

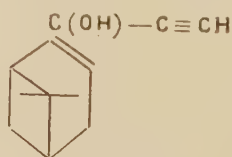
Amidure de sodium : 8 g.

Durée de la sodation : 10 heures.

Le barbotage de l'acétylène avec agitation dure 15 heures.



Par traitement à l'eau et à l'eau acidulée, nous obtenons par distillation fractionnée, l'alcool tertiaire acétylénique.



Constantes :

$\text{Eb}_{.20} = 109-112^\circ$; $d_{18} = 0,996$; $n_D^{48} = 1,4952$.
— Rendement : 20 %.

Réfraction moléculaire. — $|\equiv|$, $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$.

Calculé : 48,31;

Trouvé : 47,99.

Nous avons tenu compte d'une exaltation moléculaire de 0,4 due au noyau bicyclique.

Analyse. — *Sel d'argent* : $C^{11}H^{15}OAg$.

Mat. : 0 g. 2373; SKCN : 0,94 $\frac{N}{10}$ $n = 10 \text{ cm}^3 \text{ 2.}$

Ag.

Trouvé : 40,03 %;

Calculé : 39,60 %.

Analyse. — Mat. : 0 g. 1974; $CO^2 = 0 \text{ g. 5806; } H^2O = 0,1744$.

Calculé. Trouvé.

C % 80,48; 80,22;

H % 9,75; 9,85.

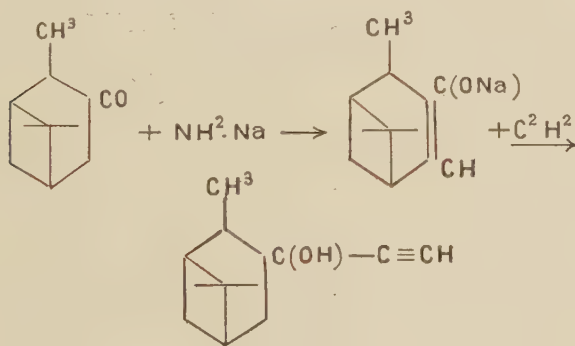
III. — Action de C^2H^2 sur la pinocamphone sodée.

Pinocamphone d'Hysope 30 g.

Amidure de sodium 8 g.

Durée de la sôdation : 12 heures.

Action de l'acétylène avec agitation : 15 heures.



Constantes. — Nous avons fractionné le produit obtenu par le traitement habituel :

Fraction I : Eb.₂₀ = 97-100°; — 7 g.

Fraction II : Eb.₂₀ = 105-107°; — 5 g.

Fraction III : Eb.₂₀ = 122°; — 5 g.

Fraction IV : Eb.₂₀ > 130°; — 5 g. (liq. visqueux).

La fraction III donne instantanément un précipité argentique, tandis que la fraction IV ne le donne pas.

Constantes de la fraction III. — $n_D^{19,5} = 1,4880$; $d_{20} = 1,020$.

Réfraction moléculaire. — $M^D = 178$; $[\alpha]_D^{20} = 0$. $C^{12}H^{18}O$.

Calculé : 50,93;

Trouvé : 50,23.

Nous avons tenu compte de l'exaltation 0,4 due au noyau bicyclique.

Sel d'argent. — $C^{12}H^{17}OAg$; Mat. : 0 g. 2103.

Solution $\frac{N}{10}$; $n = 7,5 \text{ cm}^3$.

Ag

Calculé : 37,89 %;

Trouvé : 38,01 %.

Analyse: — Mat. 0 g. 1874; $H^2O = 0 \text{ g. } 1749$; $CO^2 = 0 \text{ g. } 5537$.

Calculé. Trouvé.

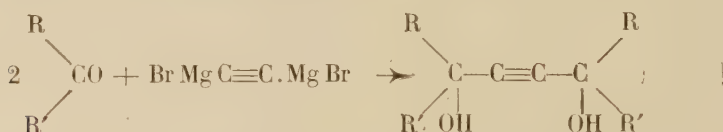
C % 80,9; 80,63;

H % 10,41; 10,41.

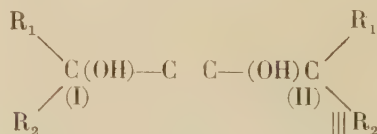
ALCOOL ACÉTYLÉNIQUE VRAI DE LA FENCHONE (Voir plus loin).

ACTION DU DIMAGNÉSIEEN ACÉTYLÉNIQUE SUR LES CÉTONES TERPENIQUES

L'action du dimagnésien acétylénique sur les aldéhydes ou les cétones donne des glycols bisecondaires ou bitertiaires. En particulier avec les cétones on a :



Ces glycols ont été étudiés par IOTSITCH⁽²⁰⁾, LESPIEAU⁽²¹⁾, et par M. G. DUPONT⁽²²⁾. Ce dernier a reconnu qu'il y avait deux formes stéréo-isomériques lorsque leur structure est asymétrique. Dans le glycol :



(20) IOTSITCH. *Journal Soc. chim. R.*, t. 34, p. 242-244, fasc. 3, P.-V. (1902).

(21) LESPIEAU. Voir *Bull. Soc. chim.*, (1), p. 991 (1926).

(22) G. DUPONT. Thèse, Paris (1912), et *Ann. chim., phys.* (8), t. 30, p. 512.

Les carbones I et II sont asymétriques et si les radicaux R_1 et R_2 ne présentent pas eux-mêmes de carbones asymétriques, le glycol peut se présenter sous deux formes isomères stéréochimiques, l'une seule pouvant se dédoubler en inverses optiques.

Mais la plupart des cétones étudiées par ces auteurs étaient des cétones peu éno lisables, ce qui explique le bon rendement de leurs opérations. Depuis les travaux de V. GRIGNARD et de ses élèves, nous savons que les organomagnésiens éno lisent les cétones et que le taux d'éno lisation dépend de plusieurs facteurs.

Ces facteurs, qu'ils ont étudiés en détail, sont :

- 1° le radical alcoyle R de l'organomagnésien $RMgX$;
- 2° l'halogène X de MgX ;
- 3° les proportions de réactifs;
- 4° la température;
- 5° la concentration du magnésien dans l'éther;
- 6° la durée de la réaction.

Les cétones $R - CH^2 - CO - R'$ sont éno lisées par le magnésien R_1MgX :



Si le carbure R_1H est gazeux, de la mesure de son volume, on peut déduire le taux d'éno lisation.

On sait, d'après les travaux de BLAISE, de JOB⁽²³⁾, que les organozinciques mixtes n'attaquent pas les cétones, mais qu'ils réagissent instantanément avec les corps à hydrogène mobile comme les alcools ou les éno ls.

L'action des zinciques mixtes mesurera donc l'éno lisation préexistante. Le résultat de ces mesures appliquées à quelques cétones de la série terpénique a donné les nombres suivants :

Menthone, carvone, thuyone : 0 p. 100.

Il n'y a donc pas d'éno l préexistant.

Nous avons d'ailleurs cherché à mettre en évidence cette

(23) JOB et REICH. *Bull. Soc. chim.*, p. 1414 (1923).

énolisation préexistante à l'aide des spectres Raman, et, pour les cétones terpéniques étudiées, la raie de la double liaison énolique $\begin{array}{c} >C=C- \\ | \\ OH \end{array}$ n'a pu être caractérisée (Voir

chap. V), ce qui confirme les résultats de GRIGNARD.

Mais l'énolisation provoquée par l'action d'un organomagnésien peut être considérable et diminuer fortement les rendements. Certaines cétones terpéniques donnent avec les magnésiens, et cela, à la température ordinaire, de fortes énolisations.

SAVART ⁽²⁴⁾ a montré que l'énolisation de la pulégone dépendait :

— a) *de l'halogène de MgX* : l'énolisation croît d'un dérivé iodé à un dérivé bromé, puis chloré.

Elle est donc moindre avec les dérivés iodés.

— b) *du poids du radical R*, l'énolisation augmente en même temps que le poids du radical. Accroissement rapide pour les premiers termes, mais dépendant beaucoup de la ramification du radical R. Une ramification de la chaîne augmente l'énolisation. Les magnésiens tertiaires donnent avec la pulégone, une énolisation instantanée et complète.

— c) *la proportion de réactif n'influe pas*.

— d) *la température de réaction* a une influence bien marquée; à 0°, l'énolisation est moins élevée qu'à 35°. (Eb. éther.) Elle est complète à 35° avec la pulégone et le bromure d'isopropylmagnésium.

— e) *la concentration* de la solution magnésienne n'influe pas.

— f) pour la pulégone où l'action est instantanée, la durée de la réaction importe peu, mais nous verrons que pour le camphre et la fenchone, l'énolisation se poursuit.

Mais ces résultats (énolisation totale) ne semblent exacts que pour la pulégone. GRIGNARD et BLANCHON ont montré que pour d'autres cétones terpéniques, elle n'était pas totale. Avec le C^3H^7MgBr (le réactif de choix pour l'énolisation), la thuyone donne à 35° une énolisation instantanée de

(24) SAVART. Thèse, Lyon (1926).

42,3 p. 100, la menthone 47 p. 100. Avec C^2H^5Mg Br, la carvone donne 9 à 10 p. 100, la menthone, 45 p. 100. Avec le *ter* C^4H^9Mg Cl, la carvone donne 20,5 p. 100, la thuyone, 41 p. 100, la menthone, 51 p. 100.

A cette énoilisation instantanée provoquant le dégagement d'un carbure saturé peut s'ajouter un *phénomène de réduction* et la production d'un carbure éthylénique provenant du radical R.

LEROI⁽²⁵⁾ a montré que le chlorure de propylmagnésium agissant sur la camphénylone, la fenchone, le camphre, donne l'alcool secondaire, par réduction, et un mélange de propane et de propylène.

D'ailleurs, ces phénomènes de réduction, qui dépendent à la fois des deux corps antagonistes, se retrouvent assez souvent dans l'action des magnésiens sur les composés organiques.

Ainsi s'explique la raison pour laquelle de nombreux chimistes n'ont eu de bons résultats que dans l'action de CH^3MgI sur les cétones terpéniques. Avec ce magnésien, les deux conditions *optima* étaient initialement réalisées (faiblesse du radical R, dérivé iodé) et de nombreux chercheurs ont pu préparer les alcools tertiaires méthylés correspondant aux cétones terpéniques. Ces alcools sont parfois instables et se déshydratent avec une facilité remarquable. Quelques-uns sont cristallisés, mais beaucoup d'autres sont liquides, ce qui diminue beaucoup l'intérêt qu'ils pourraient avoir pour caractériser ces cétones.

(25) LEROI⁽²⁵⁾. *Annales de Chim.* (9), t. 46, p. 362 (1921).

Alcools tertiaires méthylés.

CÉTONE TERPÉNIQUE	CARACTÈRE DE L'ALCOOL CORRESPONDANT	CONSTANTES PHYSIQUES		AUTEURS	RÉFÉRENCE
a) Cétones monocycliques :					
Menthone.....	Liquide	Eb ₆ = 83°	d ₁₅ = 0,8991 [α] _D = 9°74	Ogata	26
Tétrahydrocarvone.....	} inconnus.	,			27
Carvotanacétone.....					
Carvénone.....	(Carbure + alcool)	Eb ₁₀ 84-85°	d ₂₀ = 0,8563 n _D ²⁰ = 1,4964	Rupe	29
Dihydrocarvone.....	Liquide Rdt 87 %	Eb ₁₃₋₅ = 102-103°	d ₂₀ = 0,9230 n _D ²⁰ = 1,4779	Rupe	30
Piperitone.....	Liquide. Carbure	Eb ₁₀ — 71-73°	d ₂₀ = 0,8402 n _D ²⁰ = 1,4725	Rupe	31
Pulégone.....					32
Isopulégone.....	Liquide	Eb ₄₁ = 92-93°	d ₂₀ = 0,9108 n _D ²⁰ = 1,4699	Rupe	33
Carvone.....	Liquide	Eb ₁₂ = 107-109°	d ₂₀ = 0,9449	Rupe	34
b) Cétones bicycliques :					
Camphre.....	Crist. F. 154-156°			Zelinsky	35
Fenchone.....	Crist. F. 61°	Eb 215-516°		Zelinsky	36
Isofenchone.....	Crist. F. 47°	Eb ₁₀ = 82°		Komppa	37
Camphénilone.....	Crist. 117-118°	Eb 204-209°		Moycho	38
Pinocamphone.....				Hasselstrom	39
Nopinone.....	Crist. F. 58-59°	Eb 204-205°		Wallach	40
Carvone.....	Eb _{13-99-101°}			Nikitine	41
Verbénone.....	Liquide (probabt carbure)	Eb ₈ = 49 Eb ₇₇₁ = 175-176°	d ₁₅ = 0,876 n _D = 1,4969	Blumann Zeitschell	42
Thuyone.....				Thomson	43
Sabinène-cétone.....	Crist. F. 38-39°	Eb 195-201°		Wallach	44

(26) OGATA et MIYASHITA. *Journ. pharm. Soc. Japon.*, p. 473-482 (1922); *Chem. Abst.*, p. 844 (1922).

(27)

(28)

(29) RUPE et EMMERICH. *D. Ch. G.*, t. 41, p. 1752.

(30) RUPE et EMMERICH. *D. Ch. G.*, t. 41, p. 1400.

(31)

(32) RUPE et EMMERICH. *D. Ch. G.*, t. 41, p. 1753. GRIGNARD. *Annales Faculté de Lyon*, fasc. 6 (1901).

(33) RUPE et EERT. *D. Ch. G.*, t. 41, p. 2067.

(34) RUPE et EMMERICH. *D. Ch. G.*, t. 41, p. 1393.

(35) ZELINSKY. *Ber.*, 34, p. 2883.

(36) ZELINSKY. *Ber.*, t. 34, p. 2883 (1901); WALLACH et WIENHAUSS. *Annalen*, t. 353, p. 219 (1907).

(37) KOMPPA. *Annalen*, t. 472, p. 479 (1929).

(38) MOYCHO et ZIENKOWSKI. *Annalen*, t. 340, p. 58 (1906); ASCHAN. *Ann.*, t. 383 (Sept. 1911).

(39) HASSELSTRÖM et von KONOFF. *Ann. Acad. Fennicae* (Nov. 1930).

(40) WALLACH. *Annalen*, t. 336, p. 234 (1907); *Annalen*, t. 360, p. 88 (1908).

(41) NIKITINE. *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 36, p. 780.

(42) BLUMANN et ZEITSCHELL. *D. Ch. G.*, p. 4193 (1913).

(43) THOMSON. *Chem. Soc.*, p. 1502 (1910).

(44) WALLACH. *Annalen*, t. 357, p. 64 (1907).

Nous avons voulu étudier la caractérisation de quelques cétones terpéniques bicycliques, par l'action d'un magnésien particulier, le dimagnésien acétylénique, d'abord parce qu'il n'est pas susceptible de *provoquer le phénomène de réduction et puis parce que les glycols acétyléniques sont en général bien cristallisés.*

Préparation du dimagnésien acétylénique.

L'acétylène purifié et desséché, comme nous l'avons indiqué précédemment, est amené dans les ballons contenant une molécule de bromure d'éthyl-magnésium. Les ballons sont disposés à la suite les uns des autres; ils seaturent d'acétylène les uns après les autres, et l'on a ainsi un minimum de perte en éther et en acétylène; le dernier ballon en communication avec l'extérieur est protégé contre l'humidité par un flacon desséchant contenant du chlorure de calcium anhydre.

La saturation est complète lorsque les deux couches qui ont apparu conservent des volumes invariables.

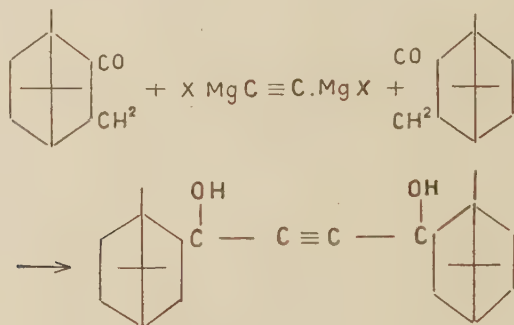
La couche inférieure contient la plus grande partie du dimagnésien acétylénique, et lorsque son niveau ne croît plus, on arrête le passage du gaz.

L'opération se fait sans surveillance, et l'appareil fonctionne même la nuit, la provision d'acétylène de notre gazomètre étant de 150 litres. Le barbotage est réglé à environ 2 bulles à la seconde. La durée pratique de cette manipulation est d'environ 30 heures, parfois 35 heures. Le dimagnésien obtenu est utilisé tel quel dans le ballon où il a été produit.

Nous allons indiquer les détails de préparation de quelques glycols acétyléniques obtenus avec des cétones terpéniques bicycliques : camphre, camphénylone, fenchone. Nous avons d'abord utilisé le mode opératoire indiqué par G. DUPONT et qui lui avait donné de bons rendements avec quelques cétones et aldéhydes : action à froid de la cétone sur le magnésien.

I. Action du dimagnésien acétylénique sur le camphre.

Le glycol acétylénique du camphre a été préparé par IOSITCH⁽⁴⁵⁾, puis plus récemment par SALKIND⁽⁴⁶⁾ en même temps que nous poursuivions notre étude.



Glycol acétylénique du camphre.

Le point de fusion donné par IOSITCH est de 202-203°.

Nous avons suivi la technique habituellement utilisée pour la préparation des glycols.

152 g. de camphre dissous dans 200 cm³ d'éther sont introduits lentement dans le ballon contenant une molécule de magnésien acétylénique. Ce ballon est disposé dans de la glace et réuni par un caoutchouc souple à un réfrigérant ascendant. On agite très violemment à la main pour bien mélanger les deux couches du magnésien. On constate un dégagement gazeux important. Si l'on relie l'extrémité du réfrigérant à un tube barbotant dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal, on constate une importante formation d'acétylure cuivreux. Il y a donc dégagement d'acétylène produit par l'énolisation du camphre, par le dimagnésien acétylénique.

Le magnésien abandonné 24 heures à la température du laboratoire est traité par l'eau glacée suivant la technique bien connue, puis par l'eau acidulée. Le résidu d'évapora-

(45) IOSITCH. *Journ. Soc. Chim. R.*, t. 34, p. 242-244, fasc. 3, P.-V. (1902).

(46) SALKIND. Voir extrait *Bull. Soc. Chim.*, t. 52, p. 816 (1932).

tion de l'éther contenant le glycol et la cétone inattaquée est une masse cristallisée.

Par sublimation sous vide à 75° pour éliminer le camphre, nous obtenons quelques grammes seulement d'un corps fondant à 202° et constituant le glycol acétylénique du camphre.

La majeure partie du camphre n'ayant pas réagi, nous pouvons attribuer cet insuccès à deux causes :

- a) émolisation du camphre;
- b) faible vitesse de réaction du camphre sur le magnésien acétylénique.

Nous avons alors systématiquement étudié les conditions de la réaction.

ENOLISATION DU CAMPHRE PAR LES ORGANO-MAGNÉSIENS.

Mme BREDT-SAVELSBERG⁽⁴⁷⁾ a étudié longuement l'énolisation du camphre par les organo-magnésiens. Les facteurs faisant varier cette émolisation sont les mêmes que ceux retenus par GRIGNARD et SAVART, avec cette grosse différence que l'énolisation n'est pas instantanée comme pour la pulégone et les cétones étudiées par ces auteurs. Elle varie avec la durée du chauffage pour se stabiliser au bout d'une trentaine d'heures. Elle varie aussi avec la grandeur du radical R de l'organo-magnésien; pour une durée de chauffage de 24 heures, elle est de 29 p. 100 avec CH^3MgI et supérieure avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$. Elle varie avec le choix de l'halogène :

CH^3MgCl 28,2 %.

CH^3MgBr 24 %;

CH^3MgI 14 %;

puis avec la température et aussi avec le choix de l'éther oxyde (ce qui nous semble moins explicable).

Ces indications nous ont permis d'envisager rationnellement la préparation du glycol acétylénique du camphre.

(47) Mme BREDT-SAVELSBERG. *Journal f. Prat. Chem.*, t. 107-108, p. 69 (1924).

Le magnésien acétylénique $\text{XMgC} \equiv \text{C.MgX}$ étant donné, les facteurs qui doivent faciliter la réaction sont :

- a) l'emploi du magnésien $\text{IMgC} \equiv \text{C.MgI}$;
- b) peut-être l'emploi d'un éther-oxyde différent, oxyde d'iso-amyle par ex. (3);
- c) la durée du temps de chauffage (30 heures).

La première réaction effectuée avec $\text{BrMgC} \equiv \text{C.MgBr}$ nous a indiqué que la vitesse de réaction du camphre était lente. Nous avons intérêt à chauffer. Nous savons que l'énolisation s'arrête à un taux fixe au bout de 30 heures environ.

Cela, évidemment, constituerait un ensemble de conditions *optima*. La préparation des magnésiens iodés étant coûteuse, nous avons essayé en première étude l'action du magnésien bromé, en chauffant 30 heures. Nous avons préalablement déterminé le taux d'énolisation du camphre par le dimagnésien acétylénique à froid.

MESURE DE L'ÉNOLISATION INSTANTANÉE DU CAMPHRE PAR LE DIMAGNÉSIEN ACÉTYLÉNIQUE.

Nous utilisons l'appareil et la technique de GRIGNARD et BLANCHON (48). Avec du camphre bien sec nous obtenons un taux d'énolisation de 27,9 p. 100 à froid. Le rendement bas que nous obtenions dans la préparation du glycol acétylénique ne provenait donc pas uniquement de l'énolisation, mais de la faible vitesse de réaction de la cétone sur le dimagnésien acétylénique.

Emploi du dimagnésien $\text{BrMgC} \equiv \text{C.MgBr}$.

Une molécule de dimagnésien acétylénique est préparée à partir de 24 g. de magnésium et 109 g. de bromure d'éthyle, et un courant d'acétylène purifié barbote pendant 30 heures. D'après M. LESPIEAU, le rendement en dimagnésien acétylénique est de l'ordre de 60 à 70 p. 100. Nous ajoutons, en plu-

(48) GRIGNARD et BLANCHON, *Bull. Soc. Chim.*, p. 23 (1931).

sieurs fois, 110 g. de camphre en solution dans 100 cm³ d'éther anhydre. Il y a un dégagement d'acétylène dû à l'énolisation instantanée, et nous chauffons environ 30 heures.

Après le traitement habituel et séchage de l'éther sur SO⁴Na² anhydre et évaporation, nous recueillons une masse cristallisée (camphre + glycol).

En traitant par l'eau le dépôt de sulfate de soude qui a servi à dessécher l'éther nous mettons en évidence des cristaux insolubles dans l'eau, que nous avons essorés. Ils fondent à 202-203° au bloc Maquenne. Poids des cristaux : 8 g.

Ces cristaux sont insolubles dans l'éther. Ils constituent le glycol acétylénique cherché, C²²H³⁴O².

Analyse (49).

Mat. : 0 g. 2001; CO² = 0 g. 5857; H²O = 0 g. 1876.

	Trouvé.	Calculé.
C %	80,00;	79,41;
H %	10,30;	10,42.

La masse principale, cristallisée, est répartie en plusieurs cristallisoirs en pyrex qui sont placés dans une étuve réglée à 110-115°. Au bout de quelques heures, en agitant de temps en temps, la majeure partie du camphre se sublime, et par une cristallisation dans l'alcool méthylique, nous obtenons une poudre cristalline fondant à 200-202°.

Poids : 39 g.

Ce glycol fond encore à 1° près du point de fusion indiqué par Iositch et préparé par l'action du camphre sur le diiodo-magnésien acétylénique. Ce produit, soumis à l'épreuve du mélange, avec les cristaux insolubles dans l'éther, ne donne pas d'abaissement du point de fusion.

— Rendement total de la réaction : 35,8 %.

(49) Le glycol acétylénique du camphre ainsi que celui de la fenchone retiennent énergiquement les traces d'eau. Pour les analyser, il est nécessaire de les dessécher à chaud.

Cette remarque est à rapprocher de celle de Locquin et Wou-Seng pour les alcools tertiaires acétyléniques vrais.

II. — Action du dimagnésien acétylénique sur la fenchone.

ALCOOL ACÉTYLÉNIQUE VRAI.

On prépare une molécule de magnésien acétylénique, et l'on ajoute 143 g. de fenchone. La réaction est assez vive. On laisse en contact pendant quarante-huit heures, et, après traitement habituel et rectification, on obtient :

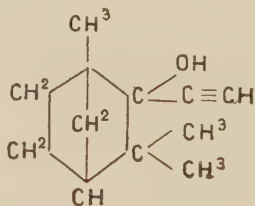
- a) une première fraction, 108 g., éb. 85-87°, sous 20 mm.

C'est de la fenchone inattaquée.

- b) un résidu qui, après refroidissement, cristallise dans le ballon.

En solution alcoolique ce composé donne avec NO^3Ag aqueux à 10 p. 100 un précipité argentique; avec NO^3Ag , un précipité blanc, et avec le chlorure cuivreux ammoniacal, un précipité cristallin rétablissant la lumière entre nicols croisés.

Nous sommes en présence d'un alcool tertiaire acétylénique vrai :



Nous obtenons ainsi 37 grammes d'alcool brut.

Séparation de l'alcool acétylénique vrai.

23 g. d'alcool acétylénique sont dissous dans 350 cm³ d'alcool à 95°; puis, séparément, 23 g. de NO^3Ag sont dissous dans 80 cm³ d'eau distillée et additionnés goutte à goutte d'ammoniaque pure, en agitant jusqu'à redissolution du précipité noir qui se forme au début. Cette solution ammo-

niacale est ajoutée peu à peu à la solution alcoolique de l'alcool acétylénique. Il se forme un précipité blanc volumineux qui à la longue devient gris. On ajoute 400 cm³ d'eau distillée et l'on filtre sur büchner, on lave soigneusement le précipité avec de l'eau ammoniacale, de l'eau distillée, puis de l'alcool, puis un peu d'éther, de façon à bien débarrasser le composé argentique de la fenchone et du glycol formé. L'alcool et l'éther de lavage sont conservés à part.

Le dérivé argentique est séché à l'air et traité par le sulfo-cyanure d'ammonium (nous avons préféré employer ce dernier corps, plutôt que l'acide chlorhydrique, pour éviter les transpositions possibles).

Pour 50 g. de sel d'argent, nous employons 75 g. de sulfo-cyanure d'ammonium dissous dans 180 cm³ d'eau distillée.

Le mélange (argentique + sol. de sulfo-cyanure) est agité 1 heure sur une machine à secouer et l'alcool libéré est extrait à l'éther. Il se précipite du sulfo-cyanure d'argent insoluble.

L'évaporation de l'éther donne un alcool fondant à 46-48°.

Cryoscopie (dans l'acide acétique). — Poids de solvant : 37 g. 050; $t_0 = 16^{\circ}12$.

Première addition :

0 g. 513; $t_1 = 15^{\circ}82$; $\Delta t_1 = 0,30$; M = 179;

Deuxième addition :

0 g. 590; $t_2 = 15^{\circ}48$; $\Delta t_2 = 0,64$; M = 182;

Troisième addition :

0 g. 667; $t_3 = 15^{\circ}10$; $\Delta t_3 = 1,02$; M = 182.

Calculé M = 178.

Dérivé argentique.

Mat. : 0 g. 2666; Sol. SKCN : 0,94 $\frac{N}{40}$; $n = 9$ cm³ 5.

Ag.

Calculé : 37,89 %;

Trouvé : 37,67 %.

Analyse. — Mat. : 0 g. 1900; CO² = 0 g. 5625; H²O = 0 g. 1734.

Calculé : Trouvé :

C % 80,89; 81,07;

H % 10,11; 10,14.

GLYCOL ACÉTYLÉNIQUE DE LA FENCHONE.

Nous avons refait la même expérience avec les mêmes quantités, mais en chauffant 35 heures au bain-marie.

Après distillation de la fenchone inattaquée, nous recueillons 40 g. d'un produit qui ne tardé pas à cristalliser. Mais ces cristaux sont enrobés d'un liquide huileux ne permettant pas une filtration. Nous avons, pour les séparer, employé un artifice qui a donné, à M. G. DUPONT, de bons résultats dans la préparation des glycols acétyléniques⁽⁵⁰⁾. Ces cristaux souillés d'huile sont placés dans des assiettes poreuses sous une cloche en verre, et voisinant avec un cristalliseur rempli d'éther. Au bout de vingt-quatre heures, les impuretés dissoutes par l'éther ont été absorbées par la matière poreuse, et les cristaux que l'on retire sont recristallisés dans le tétrachlorure de carbone.

Première cristallisation : cristaux, F. 104°;

Deuxième cristallisation : dépôt cristaux, F. 100°;

Troisième cristallisation : dépôt cristaux, F. 70°.

Ces cristaux ne précipitent plus par l'azotate d'argent. Les cristaux fondant à 104° recristallisés dans l'alcool méthylique accusent un point de fusion de 106°. Nous sommes en présence du glycol acétylénique avec ses deux formes stéréoisomériques.

— Rendement total : 20 %.

Analyse. — Nous avons analysé la forme fondant à 106°, qui était suffisamment pure.

Mat. : 0 g. 2015; CO² = 0 g. 5897; H²O = 0 g. 1889.

	Calculé :	Trouvé :
C %	80,00;	79,68;
H %	10,30;	10,42.

Cryoscopie. — Dans l'acide acétique (difficilement sol.) :

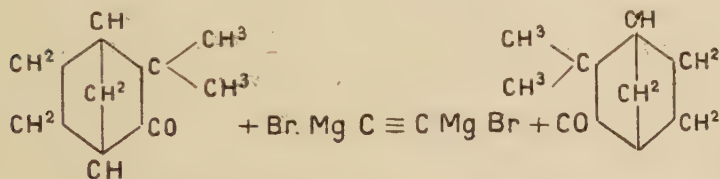
Calculé : 332; Trouvé : 334.

(50) G. DUPONT. Thèse, Paris (1912).

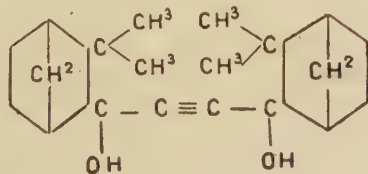
III. — Action du dimagnésien acétylénique sur la camphénylone.

Une molécule de magnésien acétylénique est préparée à partir de 24 g. de magnésium et 109 g. de bromure d'éthyle; barbotage de C^2H^2 : 40 heures.

Nous ajoutons 130 g. de camphénylone; l'action est peu vive. On laisse en contact 36 heures à la température du laboratoire.



Cette cétone n'étant pas énohisable, nous n'aurons pas les mêmes inconvénients que pour le camphre. Nous obtenons le glycol :



Par le traitement habituel, nous obtenons une solution étherée qui, partiellement concentrée, laisse déjà déposer des cristaux d'un glycol peu soluble dans l'éther.

Ces cristaux (10 g.) fondent à $127-128^{\circ}$ au bloc Maquenne. L'éther est évaporé, et le résidu distillé sous pression réduite. Nous obtenons deux fractions :

— Fraction I : ébullition sous 20 mm., $85-92^{\circ}$; poids, 19 g. qui se solidifie dans l'eau glacée. C'est de la camphénylone non attaquée.

— Fraction II. — Résidu : cristallise par refroidissement dans le ballon. Poids de la fraction II : 40 g.

Par recristallisation dans CCl_4 , nous obtenons de gros cristaux. F. $113-114^{\circ}$. Ils sont très solubles dans le chloroforme,

le toluène, l'éther de pétrole, la ligroïne lourde, assez solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau bouillante.

— Rendement total : 33,4 %.

Les cristaux insolubles dans l'éther F. 128-130° constituent la forme α , ceux solubles dans l'éther F. 113-114°, constituent la forme β .

Cryoscopie. — Dans l'acide acétique, nous trouvons un poids moléculaire de 290.

Calculé : 300.

Analyse. — Nous avons analysé les cristaux fondant à 114°.

Mat. : 0 g. 2305; $\text{CO}^2 = 0 \text{ g. } 6702$; $\text{H}^2\text{O} = 0 \text{ g. } 2136$.

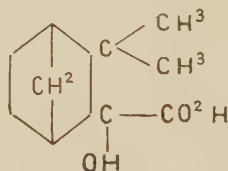
	Calculé :	Trouvé :
C %	80,00;	79,32;
H %	9,33;	10,33.

OXYDATION PERMANGANIQUE DU GLYCOL ACÉTYLÉNIQUE DE LA CAMPHÉNYLONE.

Dans le but d'obtenir l'acide oxy-camphénylanique, nous avons tenté d'oxyder le glycol précédent par MnO^4K .

5 g. de glycol fondant à 114°;

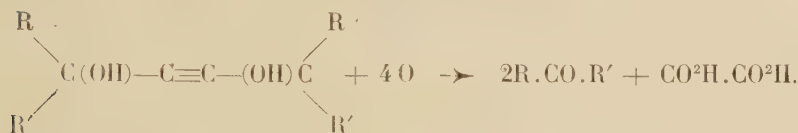
5 g. de MnO^4K dissous dans 300 cm^3 d'eau.



Le glycol est dissous dans l'acétone, et ajouté en plusieurs fois au permanganate. Celui-ci attaque rapidement le glycol et il se forme MnO^2 . Après essorage, la liqueur est évaporée sous vide et le résidu cristallisé est lavé à l'éther et traité par SO^4H^2 étendu. Une nouvelle extraction à l'éther ne nous a pas fourni l'acide cherché. Ce résultat négatif ne nous a pas surpris; nous savons que les acides alcools tertiaires s'oxydent très facilement avec MnO^4K (Ex. : l'acide nopinique donne rapidement la nopinone). Par lessivage du

gâteau de bioxyde de manganèse avec de l'éther on isole 3 g. de camphénylone (semicarbazone, 222-224°).

D'ailleurs, G. DUPONT⁽⁵¹⁾, qui a donné cette synthèse des acides alcools α à partir des γ -glycols acétyléniques, signale que les rendements peuvent être nuls et qu'il y a parfois retour à la cétone originelle et formation d'acide oxalique.



Pour avoir une coupure dans le sens cherché, il faudrait bloquer les fonctions alcooliques, en les transformant en fonctions éthers-oxydes ou éthers-sels.

En résumé, l'action de l'acétylène sur les cétones bicycliques terpéniques sodées donne, avec de faibles rendements, des alcools tertiaires acétyléniques vrais, bouillant de 20° à 30° plus haut que les cétones de départ. L'exaltation de leur réfraction moléculaire est de l'ordre de 0,3 à 0,6.

Les glycols acétyléniques du camphre, de la fenchone, de la camphénylone, sont cristallisés, et, avec quelques précautions, s'obtiennent aussi facilement que dans les autres séries et permettent ainsi la préparation de quelques matières premières intéressantes.

(51) G. DUPONT. Thèse Sciences, Paris (1942) et *Annales de Phys. et Chim.* (8^e série), t. 30, p. 330 (1913).

CHAPITRE III

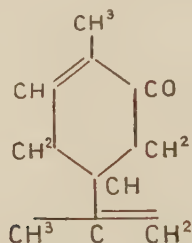
ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LES CÉTONES TERPÉNIQUES.

La précipitation de la carvone de l'essence de Carvi par l'hydrogène sulfuré est une des plus curieuses réactions de la chimie terpénique. La combinaison est cristallisée, elle est décomposée par ébullition avec une solution alcoolique de potasse, avec régénération de la carvone.

I. — *Préparation de sulhydrate de carvone.*

Nous avons suivi la technique donnée par WARRENTRAP (1) en 1849.

- 20 parties d'essence de Carvi;
- 5 parties d'alcool à 96°;
- 1 partie d'ammoniaque, $d_{15} = 0,96$.



sont saturés à froid par H_2S . Au bout de vingt minutes, il se dépose une grosse quantité de cristaux qui, après essorage et recristallisation dans l'acide acétique glacial, fondent à 210° .

(1) WARRENTRAP, *Handwörterbuch, d. Chem.*, 4, 686.

Ces cristaux sont décomposés par ébullition avec une solution alcoolique de potasse, et la carvone est entraînée à la vapeur d'eau.

Le rendement est supérieur à 90 %.

Constantes physiques de la carvone obtenue :

Eb.₁₈ 111°; $d_{18} = 0,965$; $n_D^{48} = 1,4991$; $\alpha_j = + 60^{\circ}5$.

POINT DE FUSION DE LA COMBINAISON.

Différents auteurs qui ont préparé cette combinaison sulfhydrique ne sont pas d'accord sur le point de fusion.

BAEYER⁽²⁾ a isolé par ce procédé la carvone gauche de l'essence de menthe verte d'Allemagne ou de Russie (35 à 50 p. 100 de carvone) et donne comme point de fusion : 187°.

CLAUSS et FAHRION⁽³⁾ et SCHIMMEL et Cie ont noté un point de fusion de 210°-211°. DEUSSEN⁽⁴⁾ retrouve 210°-211° pour les composés sulfhydriques de carvone droite et gauche. La carvone sulfhydrique inactive fond de 189° à 190°. Donc, suivant l'activité de la carvone de départ, on obtient des points de fusion très différents.

PURIFICATION DE LA COMBINAISON SULFHYDRIQUE.

Nous avons purifié cette combinaison sulfhydrique par cristallisations dans l'acide acétique. Après trois cristallisations, nous obtenons un point de fusion de 210°-211°.

DÉTERMINATION DE LA FORMULE DÉVELOPPÉE.

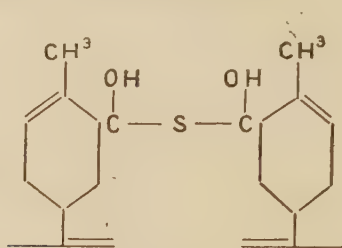
Les différents auteurs qui se sont occupés de donner la formule développée de ce précipité ne sont pas d'accord :

(2) BAEYER, *Archiv. f. Pharmacie*, 212, p. 283.

(3) CLAUSS et FAHRION, *Journ. f. prak. Chem.*, II, 39, p. 365 (1889); SCHIMMEL et Cie, *Bull. Sem. Schimmel*, p. 40 (Avril 1918).

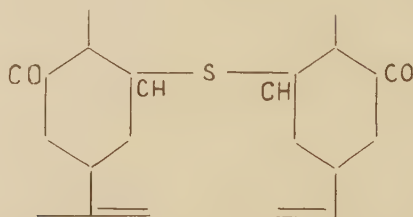
(4) DEUSSEN, *J. prakt. Chem.*, t. 90, p. 318 (1914).

HARRIES et STIRM⁽⁵⁾ donnent la formule :



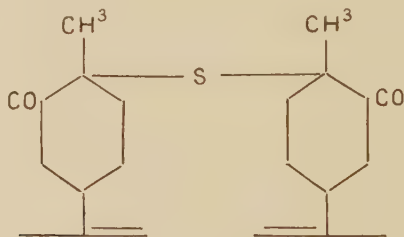
Composé à 4 doubles liaisons non cétonique.

WALLACH⁽⁶⁾; puis CHALLENGER⁽⁷⁾ admettent la configuration suivante :



Composé à 2 doubles liaisons cétonique.

Puis STEELE⁽⁸⁾ indique la forme :



Composé à 2 doubles liaisons cétonique.

Tel était l'état de la question lorsque nous l'avons reprise. Nous avons étudié ce précipité et cherché d'abord si des précipités analogues se formaient avec d'autres cétones ou aldéhydes, la comparaison systématique de ces différents

(5) HARRIES et STIRM. *Ber.*, t. 34, p. 1931 (1901).

(6) WALLACH. *Terpene und campher*, p. 63 (1909).

(7) CHALLENGER-SMITH et PATON. *Chem. Soc.*, t. 123, p. 1046-1055 (Mai 1923).

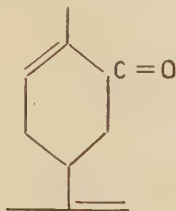
(8) STEELE. *P.*, t. 27, p. 240 (1911).

corps pouvant nous mettre sur la voie d'un mécanisme logique pour expliquer cette réaction.

Dans la série terpénique, nous notons d'abord les réactions connues :

— la *carvone* :

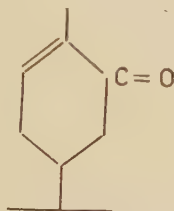
Point de fusion du composé sulhydrique : 210°.



— la *carvotanacétone* ⁽⁹⁾ :

Point de fusion du composé sulhydrique : 203° (à partir d'une cétone forme *dl*).

F. 222°-223° (à partir forme *d*).



— la *p-isopropylcyclohexénone* ⁽¹⁰⁾, obtenue par oxydation du β -phellandrène :

Point de fusion du précipité : 121°-122°.



(9) SEMMLER. *Ber.*, 27, 895 (1894). *Ibid.*, 33, 2431 (1900). HARRIES et STIRM. *Ber.*, 34, 1980 (1901).

(10) WALLACH. *Annalen*, t. 343, p. 32.

La pinocarvone⁽¹¹⁾, obtenue par oxydation chromique du pinocarvéol retiré de l'essence d'Eucalyptus Globulus, donne un dérivé amorphe et huileux. Nous avons aussi obtenu ce précipité à partir de la cétone provenant de l'oxydation du nopinéne par SeO_2 , probablement la pinocarvone.



L'isocamphre⁽¹²⁾ cétone à noyau en C^8 donne un dérivé huileux.

Nous voyons que ces cétones sont éthyléniques et que leur double liaison est conjuguée de la double liaison cétonique.

Nous avons vérifié l'action de H_2S sur d'autres cétones à doubles liaisons conjuguées :

1° *Benzylidène camphre* (Voir prépar. chap. I).

10 g. de benzylidène camphre

4 g. alcool à 95°

1 g. ammoniacale.

Après 2 heures de barbotage de H_2S , nous n'observons aucun précipité.

2° *Oxyméthylène camphre*⁽¹³⁾. — Même technique; pas de précipité.

3° *Pipéritone*. — Nous avons distillé de l'essence de menthe poivrée du Japon et conservé les fractions. Eb. 230°-240°. Le passage de H_2S donne un composé huileux, se séparant bien de la solution alcoolique.

(11) WALLACH. *Annalen*, t. 279, p. 338.

(12) WALLACH. *Annalen*, t. 379, p. 223.

(13) COUREMENOS. Thèse Université Paris, Série A, n° 20, p. 23.

Le rendement est de 70 % sur 200 g. de camphre.

4° *Verbénone*. — La verbénone que nous avons préparée (Voir chap. I) précipite au bout de 15 minutes.

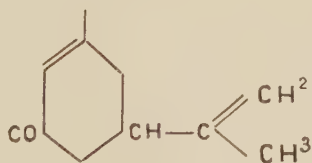
10 g. Verbénone;
4 g. alcool;
1 cm³ ammoniacque;
Précipité huileux.



Ne paraît pas cristallisé. Néanmoins il paraît intéressant et doit permettre d'isoler la verbénone de l'essence grasse obtenue par oxydation.

Le myrténal synthétique donne aussi un précipité avec H₂S.

5° *m-Méthylisopropénylcyclohexénone* ⁽¹⁴⁾ obtenue par oxydation du Δ_3 -carène. Elle donne un précipité cristallisé avec H₂S, stable à — 10°. Ce précipité fond à 0° en se décomposant.



6° Signalons enfin un *sulfure de menthène* obtenu par action de H₂S en présence de HCl sec, sur la menthone en solution alcoolique. Le précipité obtenu régénère la menthone par ébullition avec HCl alcoolique ⁽¹⁵⁾.

(14) J. OWEN et J.-L. SIMONSEN. *Chem. Soc.*, p. 3001-3015 (Nov. 1931).

(15) FROMM. *D. Ch. G.*, t. 41, p. 3661 (1908).

II. — *Etude du sulphydrate de carvone*

Nous avons analysé le précipité obtenu par l'action de H^2S sur la carvone d'essence de Carvi.

$(C^{10}H^{16}O)^2H^2S;$	Calculé
	C % 71,01;
	H % 10,06;
	S % 9,47;
	S. trouvé, 9,71 %.

Cryoscopie. — HARRIES a fait la cryoscopie de ce corps dans le benzène :

M. calculé :	338;
Trouvé :	322.

Nous avons trouvé 320.

Benzène : 40 g.;

Corps dissous : 1 g.

Abaissément cryoscopique : $0^{\circ}39$.

M. trouvé :	320;
calculé :	338.

REMARQUES SUR CES DÉTERMINATIONS.

DEUSSEN a trouvé dans l'acide acétique un poids moléculaire égal à la moitié de celui trouvé par HARRIES.

Nous avons fait une détermination dans la camphénylone (Voir chap. IV).

Poids de camphénylone : 12 g. 9636.

Première addition : 0 g. 1908; $t_1 = 0^{\circ}9$; $p \% = 1,47$;

Deuxième addition : 0 g. 2918; $t_2 = 2^{\circ}2$; $p' \% = 2,25$;

$M = 1477$; calculé pour 4 M. = 1352.

Ce corps oxhydrilé est associé à lui-même dans la camphénylone.

DOSAGE DES GROUPES OH.

Le sulfure de carvone est pratiquement insoluble dans l'éther; nous l'avons dissous dans le benzène anhydre conservé sur Na. Cette expérience peut nous permettre nettement de choisir entre les trois formules développées proposées par différents auteurs, celle qui convient.

Le magnésien est préparé dans l'éther. (Nous tenons compte de la tension de vapeur d'eau, d'éther et de benzine.)

H = 757 mm.; $t = 18^{\circ}$; Mat. = 1 g. 3.

Volume lu : 420 cm³.

Calculé pour 2 OH. : 172 cm³ 5;

Trouvé pour 2 OH. : 144 cm³;

mais il y a un léger déficit d'environ 1/10^e. Néanmoins, nous pouvons conclure à la présence de 2 OH.

Avec la formule de STEELE, on pourrait croire que les fonctions cétoniques s'énolisent sous l'influence de C²H⁵MgBr. Mais avec ce dernier l'énolisation dépasse rarement 40 p. 100. (Ex. : carvone, 10 p. 100.)

RECHERCHE DES FONCTIONS CÉTONIQUES.

4 g. de sulfure de carvone dissous dans l'alcool;

8 g. de chlorhydrate de semicarbazide;

10 g. d'acétate de soude.

Après plusieurs semaines de contact, nous ne pouvons trouver de semicarbazone.

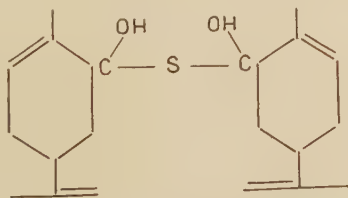
RECHERCHE DE L'AZOTE.

Sur un produit recristallisé dans de l'acide acétique, nous avons cherché à doser l'azote par la méthode de Kjeldahl. Le dosage ne nous indique pas la présence d'azote.

Ce résultat nous montre que l'ammoniaque utilisée dans la réaction joue seulement un rôle de catalyseur.

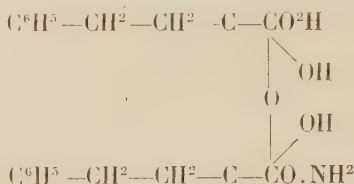
ÉTUDE DE LA FORMULE DÉVELOPPÉE.

Sur ces données expérimentales, il me semble possible d'indiquer que la seule formule logique soit la suivante :



qui ferait de ce corps un sulfure d'hydrate de cétone.

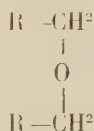
La stabilité vis-à-vis des bases donnerait aussi une forte probabilité pour cette explication. En effet, J. BOUGAULT ⁽¹⁶⁾ a préparé par action de la soude sur l'amide phényl α -crotonique $C^6H^5 \cdot CH = CH - CHOH - CO - NH^2$ le composé



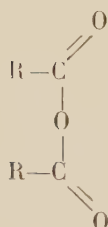
qui est un éther-oxyde d'hydrate de cétone (comparable au sulfure d'hydrate de cétone).

Ce composé est facilement dédoublable par les solutions de carbonates alcalins (comme le sulfure de carvone).

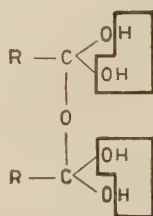
Au point de vue stabilité, il se place entre la fonction éther-oxyde d'alcool



et la fonction anhydride d'acide



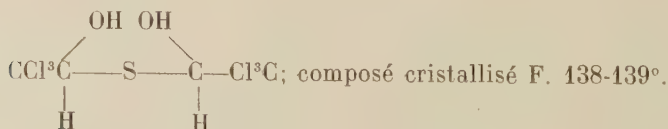
dérivé de



par élimination d'eau.

Les éther-oxydes sont pratiquement insaponifiables par les alcalis, et les anhydrides d'acides sont saponifiés avec la plus grande facilité, même par l'eau.

D'ailleurs, ces sulphydrates de cétones ou d'aldéhydes sont connus; CHATTAWAY et KELLET ⁽¹⁷⁾ ont récemment préparé le *sulphhydrate de chloral* :



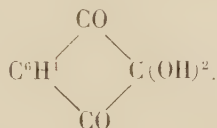
(16) BOUGAULT. *Bull. Soc. Chim.*, t. 37, p. 1422 (1923).

La stabilité aux bases ne peut être étudiée, le chloral étant facilement décomposé par les bases (comme les dicétones) (voir plus loin). Traité par SO_4H_2 , il se décompose de deux manières : en chloral, en H_2S , ou bien en chloral, CCl_3CHS et H_2O .

Dans ces deux cas, il y a retour à l'aldéhyde de départ.

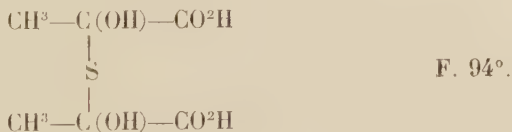
Nous avons nous-même vérifié que le *diacétyle*, qui donne facilement un hydrate en solution, précipite avec H_2S en solution alcoolique ammoniacale. F. 114-115° (cristaux blancs). De même, le diacétylpropionyle donne une combinaison huileuse qui se sépare de la solution alcoolique.

Cette propriété s'étend encore aux tricétones. C'est ainsi que l'*hydrate de tricéthohydrindène* :



donne immédiatement avec H_2S un précipité instable, perdant immédiatement du soufre⁽¹⁸⁾.

Les acides α -cétoniques peuvent, comme les dicétones, se combiner à H_2S . BÖTTINGER⁽¹⁹⁾ a montré que H_2S réagit sur l'acide pyruvique pour donner un corps incolore cristallisé auquel De Jong⁽²⁰⁾ assigne la formule :



Ce composé se dissocie dans l'eau et l'alcool.

Remarquons d'autre part que les aldéhydes éthyléniques

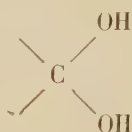
(17) CHATTAWAY et KELLET. *Chem. Soc.*, p. 2908-2916 (Déc. 1929).

(18) RUHEMANN. *Chem. Soc.*, t. 99, p. 794 (1911).

(19) BÖTTINGER. *Annalen*, t. 188, p. 325.

(20) DE JONG, *R. Tr. Ch.*, R. B., p. 295-299, n° 4 (Mai 1902).

ainsi que quelques cétones éthyléniques peuvent donner des acétals, des éthers du glycol hypothétique



et quoique les cétones terpéniques éthyléniques étudiées ne donnent pas d'hydrates connus, nous pouvons supposer que ces derniers se forment transitoirement dans la réaction.

D'une part, expérimentalement, le dosage des groupes OH nous confirme la validité de la formule d'Harries. D'autre part, la stabilité vis-à-vis des bases et la forme sulfure d'hydrate de cétone, constituent des arguments logiques en faveur de cette formule.

La recherche des doubles liaisons (4 doubles liaisons dans la formule d'Harries, 2 doubles liaisons [formule de Wallach et de Steele]) ne saurait être une preuve certaine, car nous savons que leur détermination par l'indice d'iode ou de brome peut être sujette à des variations considérables, suivant le temps de contact et les substitutions possibles.

La formule logique est donc celle primitivement donnée par HARRIES.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS CRYOSCOPIQUES DE QUELQUES COMPOSÉS TERPÉNIQUES.

Certains composés terpéniques cristallisés possèdent une forte constante cryoscopique très supérieure à celle de certains composés aliphatiques ou même aromatiques. Cette propriété curieuse permet d'expliquer :

1° la formation de mélanges liquides à la température ordinaire, à partir de corps ayant un point de fusion relativement élevé;

2° la possibilité de déterminer les poids moléculaires des corps dissous en très petite quantité (microcryoscopie).

La formation de mélanges liquides à la température ordinaire est très fréquente dans la série terpénique. C'est ainsi que le chlorhydrate de pinène et le chlorhydrate de dipentène forment un mélange liquide à la température ordinaire; certaines incompatibilités sont signalées en pharmacie (camphre monobromé + β -naphтол). Les cristaux mélangés d'isosulfocyanate de méthyle et de camphène se liquéfient immédiatement sans chauffer⁽¹⁾. On peut ainsi comprendre les fortes variations des points de fusion des corps terpéniques cristallisés par suite de la présence d'une petite quantité d'impuretés. Le chlorhydrate de pinène⁽²⁾ fond normalement à 123°-126°; par des distillations fractionnées et de nombreuses cristallisations, on peut élever son point de fusion jusqu'à 138°-139°.

(1) R. BOUSSET. *Bull. Soc. Chim.*, p. 947 (1932).

(2) EFREMOF. Voir *Bull. Soc. Chim.*, p. 398 (1913).

Dans la préparation de quelques cétones terpéniques, certains réactifs permettent l'obtention directe de composés cristallisés, d'autres, formant une minime quantité d'impuretés, les donnent liquides. L'oxydation de l'acide oxysabinénique par PbO_2 donne une cétone liquide difficile à purifier, tandis que MnO_4K donne directement une cétone fondant à 17° (sabinène cétone).

Ces propriétés qualitatives peuvent se préciser en se plaçant dans des conditions convenables de concentration et permettent la mesure d'une constante cryoscopique.

Les déterminations cryoscopiques d'un emploi si répandu en chimie organique nécessitent malheureusement, le plus souvent, une quantité de corps assez élevée et un matériel coûteux (thermomètre de grande précision).

Ces inconvénients peuvent être réduits dans une large mesure, en recherchant des solvants à haute constante cryoscopique.

L'acide acétique le plus généralement utilisé dans les laboratoires a une constante cryoscopique de 39. Nous avons déterminé les propriétés cryoscopiques de la *camphénylone* et nous avons trouvé une constante supérieure à 600, c'est-à-dire 15 fois plus élevée que celle de l'acide acétique. Par suite, dans les mêmes conditions de concentration, l'abaissement cryoscopique dans la camphénylone est 15 fois plus élevé que dans l'acide acétique.

Les avantages pratiques de l'emploi de la camphénylone comme solvant cryoscopique sont les suivants :

1° Il doit permettre l'utilisation de concentrations beaucoup moins fortes, par suite une économie de matière à étudier, ce qui est important en chimie biologique, où l'on ne dispose parfois que d'une très petite quantité de corps pur;

2° Nécessitant une sensibilité moins grande du thermomètre (une graduation au dixième de degré suffira), il permettra, d'une part, d'utiliser des thermomètres à faibles réservoirs, moins coûteux, et, d'autre part, d'utiliser des volumes beaucoup moins considérables de solution, économisant, de ce fait, à la fois le solvant et le corps dissous.

3° Il permettra de déterminer avec plus de précision que dans les solvants cryoscopiques ordinaires les hauts poids moléculaires. L'application de ces solvants à haute constante cryoscopique présente cependant quelques difficultés. D'après la loi de VAN T'HOF, la constante cryoscopique, pour des corps fondant au même point, est inversement proportionnelle à la chaleur de fusion. La camphénylone doit donc avoir une chaleur de fusion environ 15 fois plus faible que l'acide acétique. On ne doit donc pas espérer observer, au moment de la cristallisation du solvant, une remontée du thermomètre, ni même un palier notable.

Par suite, pour déterminer avec quelque précision la température de cristallisation du solvant ou de la solution, il faut :

a) observer cette cristallisation avec une vitesse de refroidissement très faible;

b) quand on approche de la température de cristallisation, il faut amorcer constamment celle-ci et noter, comme température, celle à laquelle la cristallisation se généralise et le trouble apparaît. Ces conditions conduisent à éliminer des solvants comme le camphre (employé dans la méthode de Rast), dont la température de fusion est trop éloignée de la température ordinaire, car il devient alors par trop difficile d'observer avec régularité un refroidissement très lent.

La camphénylone, fondant à 36-37°, est au contraire particulièrement favorable.

Avec un appareil cryoscopique du type courant, le thermomètre servant d'agitateur et portant fixée à son extrémité une toile de platine pour avoir un bon brassage de la solution, mais muni d'un tube à solution de 15 mm. de diamètre (10 g. de solvant) et d'un thermomètre au dixième de degré, la constance des lectures peut être obtenue au vingtième de degré.

I — *Recherche des solvants à haute constante cryoscopique.*

Nous avons recherché dans la littérature les corps à haute constante cryoscopique. Nous en trouvons plusieurs dans la série terpénique. Pour mieux les situer, nous pouvons

comparer ces constantes à celles des corps de la série benzénique.

COMPOSÉS MONOCYCLIQUES.

SOLVANTS	TEMP. DE FUSION	CHALEUR DE FUSION	CONSTANTE CRYOSCOPIQUE	EXPÉRIMENTATEURS	
				CH. DE FUSION	CONST. K.
Benzène.....	5°,44	30 ^c ,9	50	Meyer.	Raoult
Phénol.....	43°	24 ^c ,9	74	Pickering.	Eykmann.
p.-dibromobenzène.....	87°	20 ^c ,6	124	Bruner.	Auwers.
p.-dibromophénol.....	63°	17 ^c ,34	112	Werner.	Eykmann.
Nitrobenzène.....	5°,82	22 ^c ,46	70,5	Meyer.	Raoult.
p.-chloronitrobenzène...	83°	21 ^c ,4	109	Bruner.	Auwers Brunl.
Cyclohexane.....			202		
Cyclohexanol.....			328,8		De Forcrand.

COMPOSÉS MONOCYCLIQUES TERPÉNIQUES.

Ces composés, par rapport aux précédents, comportent la substitution en para d'un groupement méthyle et d'un groupement isopropyle (squelette du p-cymène).

SOLVANTS	TEMP. DE FUSION	CHALEUR DE FUSION	CONSTANTE CRYOSCOPIQUE	EXPÉRIMENTATEURS	
				CH. DE FUSION	K
Thymol... ..	48°,2	25 ^c ,8	80	Berthelot.	Eyckmann.
Menthol.....	42°	19 ^c	124	Bruner,	Bruner.

COMPOSÉS TERPÉNIQUES BICYCLIQUES.

SOLVANTS	TEMP. DE FUSION	CHALEUR DE FUSION	CONSTANTE CRYOSCOPIQUE	EXPERIMENTATEURS
Camphre.....	174°	8 ^c ,24	400	Rast (3).
Chlorhydrate de pinène.....	123°		400	Jouniaux (4).
Bromocamphre.....	75°		500	W. le Fèvre (5)
r. isobornéol.....			117,8	Padoa (6).
l. isobornéol.....			462	Patterson (8).
			355	Patterson (8).

Pour ces corps à haute constante cryoscopique, les températures de fusion sont trop élevées (178° et 123°), ainsi que

(3) RAST. *Berl.*, t. 33, p. 1051, 3, 727 (1922).

(4) JOUNIAUX. *Bull. Soc. Chim.*, p. 722 (1912).

(5) W. LE FÈVRE et WELB. *Chem. Soc.*, p. 1211-1216 (Mai 1931).

(6) PADOA et ROTONDI. *Rend. Accad. Lincei*, V, 21-11, 629.

nous l'avons fait remarquer, pour se prêter à des mesures précises et aisées. De l'examen de ces tableaux, il ne paraît pas se dégager de remarque bien nette liant la structure du solvant avec la constante cryoscopique. Signalons simplement que les corps à haute constante cryoscopique sont saturés et bicycliques.

Un fait nous a cependant paru ressortir de ces exemples pris en série terpénique, c'est que la chaleur de fusion paraît liée (et cela est logique) à la dureté du cristal : le camphre, le chlorhydrate de pinène, donnent, on le sait, des cristaux mous. Cette remarque trouve d'ailleurs son contrôle dans les très faibles chaleurs de transformation des cristaux liquides. Rappelons que la chaleur de fusion de l'acide acétique est de 43,1 calories⁽⁷⁾, celle du camphre⁽⁸⁾ est de 8,24 calories, et que la chaleur de transformation du *p*-azoxyanisol est de 0 cal. 68 (extinction de la biréfringence)⁽⁹⁾.

Il semble donc que la plasticité des cristaux, indice d'une faible énergie réticulaire, soit un indice de la haute valeur

du facteur $\frac{L}{T^2}$.

Nous pouvons donner plusieurs exemples :

a) *L'iodure d'argent* cristallise dans la forme cubique puis hexagonale. Le point de transformation est de 146°. C'est un cristal *mou* (de même d'ailleurs que AgCl fondu que l'on peut couper avec un couteau) fondant à 546°. De plus, LEHMANN a montré qu'il donne une phase anisotrope après la fusion.

SANDONINI⁽¹¹⁾ a déterminé les courbes de fusion du mélange binaire AgI + KI. KI fond à 680°.

Pour les premiers termes, nous relevons les chiffres suivants :

Concentration en AgI (%).	Conc. KI.	Pt. F.
Mol. %		
100 % solv. pur;	0	546°;
90 %	10 %	462°;
80 %	20 %	390°.

(7) LOUGUININE et G. DUPONT. *Bull. Soc. Chim.*, p. 993 (1912).

(8) PATTERSON, BLACKWOOD, STEWART. *Chem. Soc.*, p. 93 (Janvier 1933).

(9) JOUNIAUX. *Bull. Soc. Chim.*, p. 993 (1912).

(10) A. C. de KOCK. *Zeit. fur. Phys. Ch.*, t. 48, p. 143 (1904).

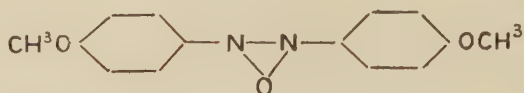
(11) SANDONINI. *Rend. Acc. Lincéi*, t. 21, II, 196, 202.

En ramenant suivant l'usage la concentration en molécules à la concentration en poids pour 100 g. de solvant, et en calculant $\left[\frac{\Delta t}{p}\right]_0$ nous trouvons une constante cryoscopique de 834.

Pour le chlorate de Na, on a par exemple $K = 111$.

Nous voyons que ce corps possède une forte constante cryoscopique.

b) le *paraazoxyanisol* fond à 117° . C'est un cristal *tendre* (12).



Il donne nettement une phase anisotrope jusqu'à 133° (mésophasse). Sa constante cryoscopique relative à l'abaissement de son point de fusion normal a été déterminée par AUWERS (13) puis par SCHENK (14). La valeur trouvée par cet auteur est 764.

Le *paraazoryphénétol** ($T_1 = 135$, $T_2 = 165$) a une constante cryoscopique de 713.

Le *cholezoate de cholestérine** ($T_1 = 145$, $T_2 = 178$) a une constante de 1141.

HULETT (15) a, de plus, déterminé pour les phases mésomorphes les chaleurs de transformation de ces deux derniers corps : 1 cal. 7 pour le premier, 0 cal. 32 pour le deuxième.

Par suite des remarques précédentes, nous avons été amené à chercher des solvants cryoscopiques terpéniques parmi les corps fondant au voisinage de la température ordinaire et très mous à l'état solide (16).

(12) Mlle Zadoc KAHN (C. R., t. 187, p. 1138 [1928]), a pu tailler avec un microtome des prismes dans de gros cristaux de *p*-azoxyanisol.

(13) AUWERS et SCHMIDT. *Zeits. f. Phys. Ch.*, t. 32, p. 59 (1900); AUWERS et GIERIG. T. 32, p. 59 (1900).

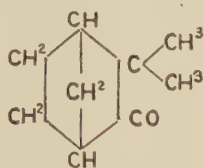
(14) SCHENCK. *Zeits. f. Phys. Ch.*, t. 23, p. 337 (1898); t. 27, p. 167 (1898); t. 28, p. 280 (1899).

(15) HULETT. *Zeits. f. Phys. Ch.*, t. 28, p. 645 (1899); t. 28, p. 288 (1899).

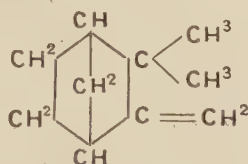
(16) G. FRIEDEL (*Ann. phys. ch.*, 9^e série, t. 17-18 [1922]) range l'iodure d'argent tout à fait à part, tandis que LÉHMANN et VÖRLANDER, le considèrent comme le seul composé inorganique donnant une phase « cristal liquide ».

* L'intervalle T_1 T_2 est la zone d'existence de la mésophasse anisotrope.

Parmi ceux-ci nous étudierons la camphénylone et le camphène :



Camphénylone.



Camphène.

La camphénylone nous a donné une des solutions désirées. Nous avons trouvé pour ce corps une constante cryoscopique de 605. La chaleur de fusion calculée par la formule de VAN'T HOFF

$$L = \frac{0,02 T^2}{K}$$

nous a donné 3 cal. 2.

PRÉPARATION DU SOLVANT (Voir chap. I, 2^e partie).

II. — Détermination de la constante cryoscopique de la camphénylone.

Si l'on désigne par Δt la différence entre la température de congélation du solvant pur et la température de congélation du solvant contenant en dissolution p grammes p. 100 d'un autre corps, la loi de Raoult s'exprime par la relation :

$$K = M \left(\frac{\Delta t}{p} \right)_0$$

M désignant le poids moléculaire du corps dissous.

$\left(\frac{\Delta t}{p} \right)_0$ le coefficient d'abaissement à l'origine.

Cette ordonnée à l'origine peut se calculer par deux mesures donnant :

$$\begin{aligned} p_1 \text{ et } \Delta t_1 \\ p_2 \text{ et } \Delta t_2 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\Delta t}{p} \right)_0 = \frac{\Delta t_2 \frac{\Delta t_1}{p_1} - \Delta t_1 \frac{\Delta t_2}{p_2}}{\Delta t_2 - \Delta t_1}$$

d'où :

$$K = M \frac{\Delta t_2 \cdot \Delta t_1 (p_2 - p_1)}{p_2 p_1 (\Delta t_2 - \Delta t_1)}.$$

Voici les résultats obtenus avec :

1° la naphthaline :

$$\begin{aligned} M &= 128; & p_2 &= 3,76 \% & p_1 &= 1,88 \% \\ \Delta t_2 &= 13^{\circ}9; & & & \Delta t_1 &= 8^{\circ}3; \\ K &= 591. \end{aligned}$$

2° la benzophénone :

$$\begin{aligned} M &= 182; & p_2 &= 11,0 \% & p_1 &= 5,5 \% \\ \Delta t_2 &= 36^{\circ}7; & & & \Delta t_1 &= 18^{\circ}3; \\ K &= 607. \end{aligned}$$

Quelques autres mesures nous ont donné régulièrement une constante cryoscopique de 605.

Pour vérifier le degré de précision de cette détermination de la constante K, nous avons déterminé les poids moléculaires de quelques corps connus, en utilisant la formule

$$M = \frac{K p_2 p_1 (\Delta t_2 - \Delta t_1)}{\Delta t_2 \cdot \Delta t_1 (p_2 - p_1)}$$

soit en utilisant la méthode graphique.

Les résultats sont les suivants :

— a) Heptane :

$$\begin{aligned} p_2 &= 1,27 \% & p_1 &= 0,63 \% \\ \Delta t_2 &= 5^{\circ}6; & \Delta t_1 &= 3^{\circ}4. \end{aligned}$$

pour K = 605.

$$M. = 94.$$

Calculé pour C_7H_{16} : 100.

— b) Cyclohexane :

$$\begin{aligned} p_2 &= 1,90 \% & p_1 &= 0,98 \% \\ \Delta t_2 &= 4^{\circ}1; & \Delta t_1 &= 2^{\circ}2; \end{aligned}$$

$$M. = 263.$$

Le poids moléculaire du cyclohexane est 84. Nous avons 3 M = 252. Le cyclohexane est donc associé à lui-même. Ce résultat

(17) BAUD. *Bull. Soc. Chim.*, p. 502 (1914).

confirme celui de BAUD (17) pour la cryoscopie du cyclohexane dans l'acide acétique.

— c) *Acide acétique* :

$$\begin{array}{ll} p_2 = 1,44 \% ; & p_1 = 0,86 \% ; \\ \Delta t_2 = 10^{\circ}6; & \Delta t_1 = 7^{\circ}1; \end{array}$$

* M. = 56.

Calculé : 60.

Dans une deuxième série de mesures exécutées avec moins de précision, en notant simplement la température de fusion dans un tube à essai, à l'aide d'un thermomètre gradué en degrés, dit « grain d'orge » et en utilisant comme bain de fusion un bécber de 500 cm³ plein d'eau, chauffé avec un micro-brûleur. L'agitation se fait avec le thermomètre lui-même.

La quantité de solvant employée est de l'ordre de 4 g.

Voici les résultats :

— a) *Naphtaline* :

$$\begin{array}{ll} p_2 = 2,5 \% ; & p_1 = 1,25 \% ; \\ \Delta t_2 = 9^{\circ}; & \Delta t_1 = 5^{\circ}; \end{array}$$

pour K = 605;

M = 132;

Calculé : 128.

— b) *Benzophénone* :

$$\begin{array}{ll} p_1 = 1,25 \% ; & p_2 = 2,5 \% ; \\ \Delta t_1 = 4^{\circ}6; & \Delta t_2 = 12^{\circ}1; \end{array}$$

M = 190.

Calculé : 182.

CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DU CAMPHÈNE.

Nous avons utilisé un camphène industriel recristallisé une fois dans l'alcool. Même appareil que précédemment.

Corps ajouté : Benzophénone.

$$\begin{array}{ll} p_1 = 0,84 \% ; & p_2 = 1,69 \% ; \\ \Delta t_1 = 1^{\circ}3; & \Delta t_2 = 2^{\circ}7; \end{array}$$

K = 270 environ.

Cette constante est beaucoup plus faible que celle de la camphénylone.

CHAPITRE V

SPECTRES RAMAN DES CÉTONES TERPÉNIQUES

La caractérisation des corps minéraux et organiques par leur spectre Raman a pris, ces dernières années, un développement considérable. Ayant préparé, au cours de ces recherches, un grand nombre de cétones terpéniques pures, il nous a paru utile de les caractériser par leur spectre Raman ⁽¹⁾.

En ce qui concerne la technique employée, nous renvoyons aux publications de G. DUPONT, DAURÉ et ALLARD ⁽²⁾ et à l'ouvrage de DAURE ⁽³⁾ traitant spécialement de ce sujet.

Les préparations de ces cétones sont indiquées en détail dans le chapitre I.

Nous nous proposons d'interpréter les spectres Raman de ces cétones et de déterminer surtout l'emplacement de la double liaison cétonique $C=O$, caractéristique de la fonction cétone, et des doubles liaisons, si elles sont éthyléniques.

A. — Formes énoliques des cétones terpéniques.

Nous avons d'abord cherché à mettre en évidence la forme énolique des cétones terpéniques (forme énolique préexistante) comportant alors une double liaison éthylénique.

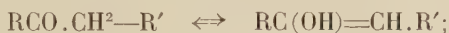
Certaines aldéhydes ou cétones peuvent présenter un phé-

(1) G. DUPONT, DULOU et LÉVY. *Soc. Sc. Phys. Nat. de Bordeaux* (Juin 1932).

(2) G. DUPONT, DAURE et ALLARD. *Bull. Soc. Chim.*, p. 1401 (1932). Voir aussi les Conférences de H. WOLKRINGER et BOURGUEL. *Bull. Soc. Chim.*, p. 445 (1933) et KOHLRAUSCH. *Ber. Smekal Raman. Effect* (Julius Springer, Berlin).

(3) DAURE. Introduction à l'étude de l'Effet Raman. *Revue d'optique théorique et expérimentale*.

nomène de tautomérie et peuvent se trouver sous deux formes en équilibre :



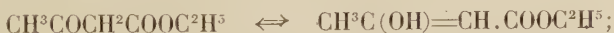
et pour les aldéhydes :



Certaines cétones terpéniques peuvent présenter ces deux formes. MANNICH⁽⁴⁾ a pu préparer les dérivés acétylés de la cyclohexanone, des 3-méthylcyclohexanones, de la menthone; puis GRIGNARD et SAVART ont isolé les énoles de la pulégone et de la menthone.

Ces énoles sont instables, difficilement stabilisables, et ne se conservent bien que dans des vases en quartz.

Mais cet équilibre céto-énolique peut exister dans certains cas particuliers, à la température ordinaire. C'est ainsi que l'acétyl-acétate d'éthyle :



particulièrement étudié par K. MEYER⁽⁵⁾ contient normalement à l'état libre un émol préexistant avec une teneur de 7,5 p. 100 (dans un vase en verre).

Le titre en émol libre de quelques cétones terpéniques a été déterminé par GRIGNARD et BLANCHON⁽⁶⁾, à l'aide des organozinciques. Ils ont trouvé que la menthone, la carvone, la thuyone et la pulégone ne contenaient pas d'émol libre.

L'examen détaillé de nos spectres confirme les résultats de ces auteurs.

DADIEU et KOHLRAUSCH⁽⁷⁾ ont montré que la double liaison émolique de l'acétylacétate d'éthyle était caractérisée par une fréquence de 1632 cm⁻¹, tandis que la double liaison cétonique donnait une fréquence Raman de 1710 et pour le groupement C=O de la fonction éther ils trouvaient 1730 cm⁻¹. Et cela, pour un émol titrant 26 p. 100 préparé par distillation « aseptique » suivant K. MEYER.

(4) MANNICH. *Ber.*, t. 41, p. 564 (1908).

(5) K. MEYER. *Ber.*, 53, p. 1410 (1921); 54, p. 579 (1920).

(6) GRIGNARD et BLANCHON. *Bull. Soc. Chim.*, p. 23 (1931).

(7) DADIEU et KOHLRAUSCH. *Chem. Ber.*, 63, p. 1657 (1930).

La double liaison érolique est donc nettement séparée de la double liaison cétonique.

Il serait évidemment intéressant, en série terpénique, de déterminer l'emplacement de la double liaison érolique, d'acétates d'érols ou de benzoates qui peuvent se préparer facilement suivant la méthode récente de Grignard. Il en serait de même de l'acétate d'érol-citronellal qui est bien connu. Pour les érols libérés à haute teneur en érol, il faudrait un appareil à distillation en quartz et un tube de pose en quartz.

En résumé, en accord avec les méthodes de dosage chimique, nous n'avons pu mettre en évidence l'érolisation « préexistante » des cétones.

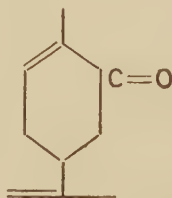
B. — Spectres Raman des cétones terpéniques et leur interprétation ⁽⁸⁾.

I. — Série de la carvone.

1° SPECTRE DE LA CARVONE.

La carvone utilisée possède deux doubles liaisons éthyléniques, dont une est conjuguée de la double liaison cétonique.

L'examen du spectre nous indique que la présence d'une seule double liaison éthylénique en 1646 cm^{-1} et d'une double liaison éthylénique en 1680 .



Carvone.

Il y a donc une *anomalie*, la carvone possédant deux doubles liaisons éthyléniques et une double liaison $\text{C}=\text{O}$.

Nous devrions normalement trouver à droite du spectre

(8) Les spectres des différentes cétones étudiées ont été photographiés par P. BONICHON, que je tiens à remercier ici.

trois raies. Cette anomalie doit être attribuable aux doubles liaisons conjuguées. Parmi les *p*-isopropylcyclohexanones ou hexénones peut-on prévoir que la carvone est à part ?

L'étude des spectres de ces 5 cétones donne :

	C = C	C = O
Carvone.....	1646	1680
Carvotanacétone.....	1646	1680
Dihydrocarvone.....	1645	1718
Tétrahydrocarvone.....		1714
Carvénone.....	1632	1673

Nous voyons que les raies de doubles liaisons de la carvone et de la carvotanacétone sont les mêmes.

Qu'est devenue la double liaison extra-nucléaire de la carvone ?

Précisons d'abord l'emplacement de la double liaison cétonique de la carvone. L'hydrogénation de la carvone effectuée par P. BONICHOX donne l'alcool correspondant dont le spectre ne conserve que la raie 1646. La raie 1680 ayant disparu, elle est bien attribuable à la liaison cétonique.

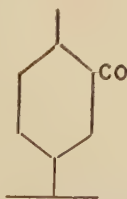
Abaissements de fréquence dus aux doubles liaisons conjuguées.

Comparons le spectre de la carvone avec les spectres :

- a) du limonène, carbure éthylénique correspondant;
- b) de la tétrahydrocarvone cétone saturée correspondante.



Limonène.



Tétrahydrocarvone.

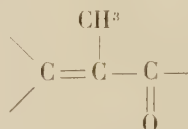
1. Le limonène étudié par G. DUPONT, par LESPIEAU et BOURGUEL possède deux liaisons éthyléniques en 1645 et 1681. Le

carvomenthène obtenu par hydrogénation a sa double liaison éthylénique en 1643. La liaison extra-nucléaire du limonène est bien en 1643.

Or la carvone possède une raie C = C en 1643. C'est donc que la raie éthylénique qui était primitivement en 1680 a eu sa fréquence abaissée et ramenée en 1643.

2. La raie cétonique de la tétrahydrocarvone est en 1714, dans la carvone nous la retrouvons en 1680.

Le système conjugué



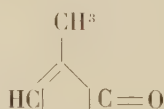
a donc subi pour chaque double liaison un abaissement de fréquence.

Dans la carvone cet abaissement de fréquence a provoqué sur le spectre un déplacement vers la raie excitatrice des raies de la double liaison cétonique et de la raie éthylénique nucléaire, et cette dernière est venue recouvrir, sur le spectre, la raie extra-nucléaire qui semble fixe.

Les raies de doubles liaisons de la carvone seront donc les mêmes que celle de la carvotanacétone.

Calcul des abaissements de fréquence Raman des aux doubles liaisons conjuguées.

Pour bien montrer que le déplacement des raies du groupement



a produit sur le spectre une translation qui permet la coïncidence des deux raies éthyléniques, nous pouvons calculer les abaissements de fréquence en unités Raman.

Déplacement de la raie C = O (par comparaison avec la raie C=O de la tétrahydrocarvone).

Tétrahydrocarvone	1714	
Carvone	1680	$\Delta_1 = 34 \text{ cm}^{-1}$.
Carvotanacétone	1680	

Déplacement de la raie C=C, conjuguée de la précédente (par comparaison avec les raies C=C du limonène).

Limonène	1680	
Carvomenthène	1680	$\Delta_2 = 35 \text{ cm}^{-1}$.
Carvone	1645	
Carvotanacétone	»	

Ce calcul nous indique que la translation est d'environ 35 cm^{-1} , et que la raie C=C du système conjugué est venue recouvrir la raie 1645 extra-nucléaire; nous retrouvons alors deux raies sur le spectre au lieu de trois.

Remarque. — Bourguel avait déjà mis en évidence ces abaisséments de fréquence dus aux conjugaisons, pour l'acroléine et les aldéhydes crotoniques et cinnamiques trans, et cela en comparant les fréquences des raies des doubles liaisons de ces corps à celles des carbures éthyléniques correspondants et à celles des aldéhydes saturées correspondantes.

2° SPECTRE DE LA DIHYDROCARVONE.

Spectre normal :

Raie 1645 (du limonène);

Raie 1710 (raie cétonique de la tétrahydrocarvone).

Le spectre du dihydrocarvéol préparé par P. BONICHON⁽⁹⁾ indique seulement la raie 1645 et la disparition de la raie 1710.

3° CARVOTANACÉTONE.

Mêmes raies que la carvone.

4° TÉTRAHYDROCARVONE.

Cétone saturée.

Raie C=O en 1714.

5° CARVÉNONE.

Le spectre de la carvénone a été étudié par BONINO et P. CELLA⁽¹⁰⁾. Nous constatons aussi, par rapport au CO de

(9) BONICHON. Thèse, Bordeaux (1933).

(10) BONINO et P. CELLA. *Real. Acc. Italia*, vol. VIII (1932).

la tétrahydrocarvone, un décalage de fréquence Raman de $1714 - 1673 = 41 \text{ cm}^{-1}$, et pour la double liaison éthylénique, par rapport au Δ_3 -*p*-menthène étudié par R. GACHARD (11), un décalage de :

$$1666 - 1632 = 34 \text{ cm}^{-1}.$$

Nous remarquons encore, dans ce cas, un abaissement de fréquence Raman dû aux doubles liaisons conjuguées.

Réfraction moléculaire de la série de la carvone

La perturbation due aux doubles liaisons conjuguées peut être mise en évidence par d'autres mesures physiques (réfraction moléculaire, absorption dans l'ultra-violet, etc.); mais il ne saurait être question, pour nous, de les lier d'une façon précise à l'étude des spectres Raman, mais simplement de remarquer quelques coïncidences intéressantes, et qui ne pourraient avoir de valeur que si elles étaient généralisées.

Les réfractions moléculaires sont calculées par la formule de LORENTZ et LORENZ :

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

à une température donnée et pour la raie D.

Cette perturbation peut, dans le cas étudié, être mise en évidence par l'*exaltation moléculaire*, différence entre la réfraction trouvée par l'application de la règle précédente, et la réfraction calculée, à l'aide des incréments d'Einsenhör.

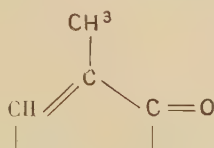
CÉTONES	R _m CALC.	R _m TROUVÉ	EXALTATION MOLÉCULAIRE	AUTEURS
Cétone saturée-Tétrahydrocarvone.....	46,22	46,23	+ 0,3	Vavon.
Cétone éthylénique-Dihydrocarvone.....	45,82	45,84	+ 0,02	Wallach.
Pas de doubles liaisons conjuguées				
Cétones à doubles liaisons conjuguées...	45,82	46,80		
Carvone.....			+ 0,46	Simonsen.
Carvotanacétone.....			+ 0,38	Vavon.
Carvénone.....			+ 1,04	Simonsen.

L'exaltation moyenne due aux doubles liaisons conjuguées est de + 0,4 pour cette série. Nous voyons donc que l'exal-

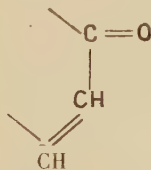
(11) R. GACHARD, Thèse, Bordeaux (1933).

tation moléculaire de la carvone et de la carvotanacétone sont normales, et correspondent à un abaissement de fréquence du $C=O$, d'environ 36 cm^{-1} , tandis que l'exaltation moléculaire de la carvénone est beaucoup plus grande : 1,04 correspondant à un recul de fréquence Raman de 46 cm^{-1} ; mais il n'y a pas proportionnalité. Qualitativement, nous remarquons donc une relation.

D'ailleurs nous savons qu'une substitution sur deux doubles liaisons conjuguées abaisse l'exaltation. Le groupement de la carvone, de la carvotanacétone :



aura une exaltation moindre que le groupement non substitué de la carvénone.



II. — Série de la menthone.

1° SPECTRE DE LA MENTHONE.

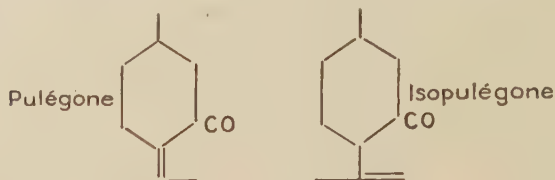
Ne possède rien de particulier. La double liaison cétonique est en 1710, légèrement décalée par rapport à celle de la tétrahydrocarvone.

2° SPECTRE DE LA PULÉGONE.

La pulégone que nous avons utilisée est retirée de l'essence de menthe Pouliot, à l'aide de sa combinaison bisulfite, mais SAVART a montré que sa forme n'est pas pure, et qu'elle contient probablement un peu d'isopulégone.

Nous remarquons une raie cétonique en 1681, et une bande très large correspondant aux doubles liaisons (notre spectro-

graphe n'est pas assez dispersif pour séparer les raies éthyléniques de la pulégone et de l'isopulégone; ces raies doivent se juxtaposer). Cette bande est entre 1580 et 1636, c'est-à-dire avec une fréquence abaissée par rapport à la raie correspondante du limonène ou du terpinolène (1645) (1668) par suite de la présence de deux doubles liaisons conjuguées.



La formule développée de l'isopulégone n'indique pas de double liaison conjuguée. Sa raie cétonique devrait se trouver dans le voisinage de celle de la menthone; or il n'en est rien; elle coïncide avec celle de la pulégone, possédant des doubles liaisons conjuguées. Si nous cherchons l'exaltation moléculaire pour ces deux cétones, nous trouvons :

Pulégone : R_m calculé : 45,82; $\Delta = + 1,15$; SAVART (12);
trouvé : 46,97; $\Delta = + 0,57$; AUWERS et EISENLOHR (13);

Isopulégone (d'oxydation de l'isopulégol) :

R_m Calculé : 45,72; $\Delta = + 0,45$; SAVART (14).
trouvé : 46,17;

Nous voyons que l'isopulégone, qui ne possède pas de doubles liaisons conjuguées, a cependant une exaltation notable, ce qui nous explique probablement l'abaissement de fréquence Raman constatée pour sa raie cétonique.

D'ailleurs TSCHUGAEFF et WALLACH, puis AUWERS et EISENLOHR, ont montré nettement que les doubles liaisons extra-nucléaires provoquaient, indépendamment de la conjugaison, une exaltation de la réfraction moléculaire (15).

(12) SAVART. Thèse, Lyon, p. 133 (1926).

(13) AUWERS et EISENLOHR. *J. Pr. Ch.*, 82, 137 (1910); 84, 36 (1911).

(14) SAVART. *Bull. Soc. Chim.*, p. 593 (1933).

(15) HEINRICH. *Les théories de la chimie organique*, p. 318.

III. — *Spectre des cétones bicycliques.*

Pour la position des raies du camphre (en solution dans le tétrachlorure de carbone), de la pinocamphone, de la camphénylone, voir tableau annexe.

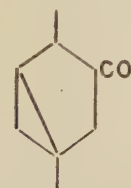
Nous constatons, pour la verbénone (cétone α -éthylénique), un abaissement de fréquence pour les raies $C=O$ et $C=C$ par rapport à la verbanone et par rapport au pinène.

SPECTRE DE LA THUYONE.

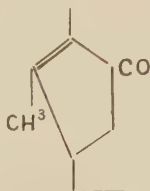
La thuyone nous a donné une raie cétonique en 1747 (elle est saturée). Mais en 1637 et 1782, nous trouvons deux raies que nous attribuons à l'isothuyone (raie éthylénique en 1637, raie cétonique en 1682). Sous l'influence des acides, la thuyone se transforme en isothuyone; or, la préparation du composé bisulfiteque nécessite le milieu acide.

Remarquons que H^2S l'isomérise aussi en isothuyone.

D'ailleurs, pour expliquer l'abaissement des fréquences Raman, nous voyons que l'isothuyone possède deux doubles liaisons conjuguées :



Thuyone.



Isothuyone.

Nous trouvons donc trois raies de doubles liaisons :

La raie $C=C$ de l'isothuyone, la raie $C=O$ de l'isothuyone, et la raie $C=O$ de la thuyone.

L'examen des exaltations moléculaires nous montre une exaltation de $+ 0,76^{(16)}$, due uniquement au noyau trimé-

(16) OSTLING. *J. C. S.*, 101, p. 469 (1912).

thylénique, et celle de l'isothuyone, que nous avons calculée à partir des données de WALLACH : $\Delta = + 1,07$, due uniquement à la conjugaison.

Comparaison des résultats obtenus avec ceux de Bonino et Cella⁽¹⁷⁾.

Bonino et Cella indiquent pour la :

	C=O	C=C
Carvone	1632	1673
Carvénone	1646	1673
Pulégone	1617	1673

tandis que nous trouvons :

Carvone	1680	1646
Carvénone	1673	1632
Pulégone	1681	1636

Les raies C=C et C=O sont pour nous inversées, et nous donnons une preuve chimique : passage à l'alcool et disparition de la raie C=O, et une preuve théorique : abaissement des fréquences Raman dues aux doubles liaisons conjuguées.

En résumé, les spectres des cétones terpéniques possèdent un grand nombre de raies (beaucoup plus, par exemple, que la cyclohexanone) et peuvent caractériser ces cétones. L'examen des spectres nous montre, en accord avec les dosages de GRIGNARD et BLANCHON, qu'il n'y a pas d'énolisation préexistante.

Les cétones saturées (menthone, tétrahydrocarvone) possèdent une double liaison cétonique vers 1715 cm^{-1} , et les cétones éthyléniques possèdent un spectre où les doubles liaisons conjuguées, conformément aux résultats de BOURGUEL, subissent un abaissement de fréquence très net, permettant d'expliquer logiquement les résultats obtenus pour la carvone et la pulégone.

(17) BONINO et P. CELLA. *Loc. cit.*

Emplacement des liaisons $C = O$ et $C = C$ des cétones terpéniques.

SÉRIE DE LA CARVONE

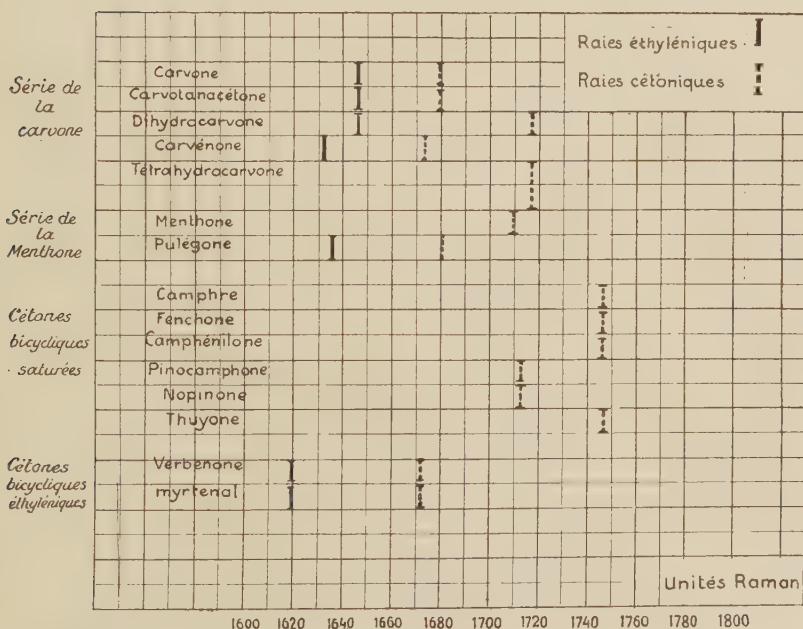
	$C = C$	$C = O$
Carvone.....	1.646	1.680
Carvotanocétone.....	1.690	
Dihydrocarvone.....	1.646	1.680
Carvénone.....	1.645	1.718
Tétrahydrocarvone.....	1.632	1.673
		1.714

SÉRIE DE LA MENTHONE

Pulégone.....	1.580	B	1.681
Menthone.....			1.710

CÉTONES BICYCLIQUES

	$C = C$	$C = O$
<i>Cétones saturées :</i>		
Camphre.....		1.747
Fenchone.....		1.745
Camphénylone.....		1.745
Pinocamphone.....		1.714
Thuyone.....		1.747
<i>Cétones éthyléniques :</i>		
Verbénone.....	1.629	1.673
Myrtenal.....	1.629	1.673



Spectres Raman des cétones terpéniques (1).

SÉRIE DE LA CARVONE

CARVONE			CARVOTANACÉTONE			DIHYDROCARVONE			TETRAHYDROCARVONE			CARVÉNONE (Bonino)		
λ	U	I	λ	U	I	λ	U	I	λ	U	I	λ	U	I
4392	475	f. 2	4420	320	f. 1	4404	222	f. 1	4412,5	274	f. 2	285		1
4417	304	f. 1	28	360	f. 3	4407,9	253	f. 1	48	310	f. 1	494		3
21,2	326	f. 4	32	384	f. 1	43	284	f. 1	21,8	329	f. 1	569		2
30,3	336	f. 4	47,9	462	f. 1	17			40,5	423	f. 2	644		2
30,2	372	f. 2	54,5	494	f. 1	21,4			53,7	491	f. 2	679		1
36,5	403	f. 2	57	507	f. 3	34,2	392	f. 1	61,3	528	f. 2	740		1
43,4	438	f. 2	63	538	f. 1	40,8	425	f. 1	66,8	557	f. 1	275		1
47,9	462	f. 2	67,5	560	f. 1	44	442	f. 1	76,0	603	f. 1	961		1
51,9	482	f. 2	84,3	639	f. 3	54,5	494	f. 6	78,6	616	f. 2	1106		3
59,2	523	f. 2	91,5	679	f. 2	66	553	f. 2	87	657	f. 5	1223		3
61,7	531	f. 2	94,8	696	f. 2	72,4	585	f. 2	4502,1	732	f. 7	1430		2
80,9	574	f. 3	98,5	714	f. 2	78,5	615	f. 2	13,8	790	f. 2	1632		5
82,9	638	f. 3	4517,5	808	f. 2	97	707	f. 2	25,8	849	f. 4	1673		5
92,7	685	f. 4	23,8	839	f. 1	4502,1	732	f. 2	29,2	865	f. 4			
96	702	f. 4	28	859	f. 2	9,5	768	f. 2	43,1	932	f. 2			
4316,3	802	f. 2	37,2	904	f. 1	13,2	787	f. 2	48,8	960	f. 4			
35,9	898	f. 1	47,9	987	f. 1	25,1	827	f. 2	57,4	1002	f. 5			
57	1000	f. 2	60	1014	f. 1	34,4	891	f. 2	61,1	1019	f. 5			
69,7	1062	f. 4	63	1029	f. 1	56	995	f. 4	65	1039	f. 2			
80	1110	f. 3	68,5	1035	f. 1	59,9	1014	f. 4	69,5	1060	f. 2			
4390	1158	f. 1	75,5	1088	f. 1	65,8	1057	f. 2	78	1101	f. 2			
4612	1262	f. 4	79	1105	f. 1	75,6	1089	f. 2	82,7	1127	f. 12			
35,5	1371	f. 5	85,8	1138	f. 1	81,1	1115	f. 2	88,4	1150	f. 4			
50,2	1448	f. 5	88	1148	f. 1	87,7	1147	f. 2	94,3	1178	f. 4			
93,2	1646	f. 10	96	1186	f. 1	403,2	1224	f. 1	99,3	1202	f. 4			
4702,8	1680	f. 10	4604,0	1224	f. 1	40,1	1252	f. 3	4603,4	1221	f. 4			
			43,2	1267	f. 1	18,6	1279	f. 3	42,2	1263	f. 5			
			48,5	1292	f. 2	22,2	1310	f. 4	23,8	1317	f. 7			
			35,5	1371	f. 3	27	1332	f. 4	33,2	1361	f. 3			
			47,3	1426	f. 6	33	1360	f. 3	47,8	1429	f. 1			
			54,5	1461	f. 7	38,5	1386	f. 2	50,7	1443	B. 36			
			95,2	1646	f. 10	48,5	1430	f. 2	57,1	1471	f. 43			
			4702,8	1680	f. 10	54,5	1458	f. 92	4710,2	1714				
						4695,4	1646	f. 1						
						4710,5	1715	f. 8						

(1) Dans les tableaux des spectres Raman des cétones terpéniques, des longueurs d'onde λ sont exprimées en Å, les fréquences Raman U en cm⁻¹, les intensités sont notées approximativement de 0 à 100.

SÉRIE DE LA MENTHONE

MENTHONE			PULEGONE		
λ	U	I	λ	U	I
4413,3	285	f. 3	4426	330	f. 1
31,4	378	f. 1	32,4	383	f. 2
35,7	399	f. 3	40	421	f. 3
48,5	464	f. 3	43,6	440	f. 4
78,9	618	f. 2	51,9	482	f. 3
91,1	677	f. 4	61,8	532	f. 8
4304	742	f. 1	85,4	650	f. 2
05,2	748	f. 4	4307	756	f. 2
23,8	839	f. 1	29,6	867	f. 2
31,2	875	f. 3	31,2	875	f. 2
35,9	898	f. 3	38,2	909	f. 1
47,8	956	f. 3	40,8	922	f. 2
52,3	977	f. 3	46,6	950	f. 2
55,1	990	f. 3	57,5	1002	f. 2
65,3	1040	f. 3	62,6	1027	f. 4
73	1077	f. 3	72,3	1073	f. 4
76,3	1092	f. 3	76,2	1092	f. 5
84,2	1121	f. 3	84,9	1134	f. 5
88,5	1150	f. 3	4600,5	1207	f. 5
96,1	1186	f. 3	04,5	1226	f. 5
1600	1205	f. 2	09,5	1251	f. 1
4,5	1226	f. 2	14,6	1274	f. 1
9	1248	f. 3	20,9	1304	f. 1
14,5	1273	f. 4	28,3	1338	f. 1
18	1290	f. 3	32,9	1360	f. 9
22,6	1311	f. 4	36	1374	
28	1337	f. 1	48,7	1433	f. 9
33,8	1364	f. 2	54,9	1462	
37,6	1382	f. 1	80,8	1580	f. 14
43,4	1409	f. 1	93,0	1636	
46,1	1420	f. 1	4703	1681	f. 11
56,6	1469	an 15			
4709,2	1710	f. 14			

Spectres Raman des cétones terpéniques.

CÉTONES DIVERSES

THUYONE			CYCLOHEXANONE		
λ	U	I	λ	U	I
4407,7	256	f. 8	44 7,4	306	f. 1
17,5	306	f. 10	38	411	f. 3
23,6	338	f. 7	52	482	f. 2
28,5	362	f. 8	4481,5	631	f. 6
33	396	f. 1	4505,2	748	n. 10
39,1	416	f. 8	23,4	837	f. 6
47,5	459	f. 1	31,6	877	f. 3
50,5	474	f. 3	37	903	f. 3
69,5	570	f. 6	55,6	993	f. 1
80,5	625	f. 9	60	1014	an 10
97,9	712	f. 7	72,4	1074	f. 4
4506,1	751	f. 15	81,6	1118	f. 4
20	820	f. 12	4590	1158	B 2
29,7	867	f. 12	4600	1205	
44,5	942	f. 15	4603,0	1219	f. 3
51,1	971	f. 12	13,3	1267	f. 3 d.
60	1014	f. 15	21,4	1306	f. 3
65	1039	f. 12	45,2	1417	f. 5
70,5	1065	f. 15	52,5	1450	f. 7
74,7	1085	f. 13	4708,8	1708	f. 8
82,8	1123	f. 12			
84,8	1133	f. 6			
89	1153	f. 5			
93,5	1174	f. 5			
4601,6	1213	f. 5			
07,5	1240	f. 5			
11,5	1259	f. 5			
22,8	1312	f. 3			
38,1	1384	f. 7			
44,5	1413	f. 8			
51,5	1446				
57	1471	f. 13			
94,3	1637	f. 4			
4703,3	1682	f. 4			
4717,4	1747	f. 12			

Spectres Raman des cétones terpéniques.

CÉTONES TERPÉNIQUES BICYCLIQUES

CAMPHRE (en sol. dans CCl ₄)			FENCHONE			CAMPHÉNYLONE			NOPINONE			PINOCAMPIONE		
λ	U	I	λ	U	I	λ	U	I	λ	U	I	λ	U	I
4400	217	n. 40-CCl ₄	4389,9	244	f. 2	4397,6	205	f. 5	4393	480	f. 4	4693	480	f. 4
49,6	318	n. 10 CCl ₄	4108,5	260	f. 3	4113,7	287	f. 3	4109	263	f. 4	4699	241	f. 4
48,5	464	n. 10 CCl ₄	40,2	300	f. 4	29,9	374	f. 4	27,5	358	f. 4	4413,4	286	f. 4
66,7	536	f. 4	22,1	330	f. 4	40,8	425	f. 2	33,4	338	f. 2	26,3	351	f. 1
71,6	584	f. 4	30,1	371	f. 3	46,3	483	f. 2	42	432	f. 3	30	371	f. 1
77,8	642	f. 4	40,6	424	f. 3	33,6	490	f. 2	49,9	472	f. 2	34,9	396	f. 1
83,9	682	f. 8	46,5	454	f. 3	62,2	534	f. 4	57	477	f. 3	64,2	544	f. 4
97,4	799	f. 2	58,3	543	f. 2	73,8	592	f. 4	87	507	f. 4	67,8	562	f. 4
4308,2	795	f. 4-CCl ₄	61,2	528	f. 2	85,9	630	tn. 48	61,5	536	f. 2	74,4	580	f. 4
11,8	830	f. 4-CCl ₄	67,6	594	f. 4	96,6	705	f. 2	69,3	569	f. 2	75,7	601	f. 4
28	854	f. 3	75,7	604	n. 40	34,2	875	f. 2	77,3	609	f. 2	80,7	627	f. 3
47,4	954	f. 3	83,8	654	n. 40	39	943	f. 6	86	652	n. 40	87,4	637	f. 3
53,8	984	f. 4	88,3	663	n. 40	43,8	936	f. 4	4306,4	753	f. 2	95,2	694	f. 6
61,2	1020	f. 4	4694,5	695	f. 4	47,9	957	f. 8	42,5	784	n. 3	4368,5	812	f. 2
68	1053	f. 4	98,6	746	f. 3	56,5	997	f. 4	20,8	824	f. 3	23,2	836	f. 2
75,3	1088	f. 4	4340,9	776	f. 4	58,9	1040	f. 5	28,8	863	f. 3	27,4	856	f. 2
91	1163	f. 4	21,5	827	f. 5	63,9	1033	f. 5	34,4	874	f. 3	30,8	873	f. 3
98,8	1200	f. 2	34,1	889	f. 6	78,8	1101	f. 6	39,6	946	f. 3	42,5	930	f. 2
1003,7	1222	f. 2	41	923	n. 6	84,6	1132	f. 6	42	92	n. 3	48,7	960	f. 1
108,5	1245	f. 2	47,6	955	f. 5	89,3	1155	f. 5	47,3	955	f. 3	56,3	996	f. 1
11,3	1273	f. 2	55,9	995	f. 5	92,6	1170	B. 4	55	993	f. 3	62,8	1028	f. 2
19,3	1306	f. 2	60,6	1017	f. 2	92,6	1183	f. 3	63,7	1032	f. 3	67,9	1053	f. 2
23	1323	f. 2	71,9	1072	f. 2	95,5	1183	f. 6	68,7	1036	f. 3	74,7	1087	f. 1
43,2	1417	f. 3	80,4	1110	f. 6	4695	1299	f. 4	73,3	1078	f. 3	77,7	1100	f. 4
50,8	1443	f. 4	89,5	1155	f. 3	20	1299	f. 4	87,5	1146	f. 6	84	1133	f. 2
57,3	1472	f. 4	97,4	1193	f. 4	50	1439	B. 40	94,9	1189	f. 4	89,2	1153	f. 3
4711,5	1747	f. 6	4692,6	1244	f. 4	56,4	1469	f. 4	98,4	1198	f. 2	93,5	1183	f. 3
			41,2	1258	f. 3	64,4	1492	f. 4	4005	1229	B. 4	4399,6	1203	f. 2
			23,4	1315	f. 3	47,2	1745	f. 4	41,2	1238	f. 3	4603,9	1221	f. 2
			28,3	1338	f. 2	47,2			47,2	1280	f. 3	4603,9	1221	f. 2
			38,2	1363	f. 2	29,2			29,2	1344	f. 3	43,2	1267	f. 1
			44,8	1443	f. 1	28,2			28,2	1338	f. 2	27,7	1336	f. 1
			45,5	1446	B. 8	32,9			32,9	1360	f. 4	44,3	1442	n. 4
			47,7	1473	f. 8	37,6			37,6	1382	f. 4	80,9	1444	B. 5
						43			43	1446	f. 7	64,2	1491	f. 5
						51,3			51,3	1446	f. 5	4740,3	1744	f. 5
						61			61	1489	B. 5			
						4740			4740	1490	f. 6			

CÉTONES ET ÉTHYLÉNIQUES

VERBÉNONE d'essence grasse (verb. + myrth.).			CÉTONE D'OXYDATION du nopinéne par SeO ²		
λ	U	I	λ	U	I
4391,0	470	f. 6	4383,5	141	B. 10
4395	491	B ₃	4402	227	f. 2
4404	237	f ₅	4406,5	250	f. 1
4410,7	272	f. 4	4411,1	273	f. 2
4431,0	376	f. 2	20,8	324	f. 4
4434,0	391	n. 5	46,1	452	f. 3
4438,9	416	n. 4	50	472	f. 3
4444,5	444	f. 3		482	f. 4
4447,9	462	f. 2	64,4	545	f. 4
4469,5	570	n. 7	74,7	599	B. 2
4473,9	593	f. 6	4319,4	817	f. 6
4482,2	634	f. 3	4540	918	f. 4
4494,5	694	f. 2	42	923	f. 3
4511,7	780	f. 2	63,6	1032	f. 1
4516,3	802	f. 3	69,5	1060	f. 4
4520,6	823	T. N. 8	80	1110	f. 1
4525,2	846	f. 2	82	1120	f. 1
33,9	889	f. 2	87,9	1148	f. 10
38,8	912	f. 4		1186	f. 10
44,7	941	n. 10	96,2	1257	f. 4
46,5	949	f. 2	4617,6	1288	f. 1
50,2	967	f. 3	4625	1323	f. 1
57,1	1000	f. 3	30,8	1350	f. 1
65,8	1043	f. 3	43,4	1409	f. 3
68,8	1057	t. n. 8	49	1434	f. 4
74,7	1085	t. n. 8	96	1650	f. 12
83,8	1128	t. n. 12	4708,7	1708	f. 14
92,6	1170	f. 2			
95,7	1185	f. 2			
99,7	1204	f. 3			
4603,0	1219	f. 4			
4613,2	1267	f. 5			
20,3	1300	f. 2			
27,1	1332	f. 1			
33,5	1362	f. 3			
38,3	1385	n. 15			
45,6	1415	f. 3			
52,4	1450	f. 3			
57,2	1472	f. 1			
67,6	1520	f. 2			
76,8	1562	t. n. 16			
88,1	1613				
91,3	1628	t. n. 18			
4700,4	1670				
4705,7	1694				

CONCLUSIONS

Les résultats que nous avons obtenus au cours de ces recherches peuvent se résumer ainsi :

a) Nous avons mis en évidence la propriété fondamentale du pinène de posséder des carbones méthyléniques activés et la possibilité d'obtenir ainsi, à l'aide d'oxydants appropriés : peroxyde d'azote et oxyde sélénieux, des cétones et aldéhydes α -éthyléniques (verbénone et myrténal), et des alcools α -éthyléniques (avec un rendement d'environ 60 p. 100);

b) Nous avons amélioré la préparation de quelques cétones, que l'on peut obtenir en grosses quantités avec peu de difficulté (camphénylone, tétrahydrocarvone) et indiqué une nouvelle synthèse d'orthodicétones cycliques;

c) Nous avons précisé la préparation des alcools tertiaires, acétyléniques vrais obtenus par la méthode de Merling-Locquin. Nous avons pu isoler quelques nouveaux alcools : l'éthinylnorbornéol, l'éthinylnorbornol, l'éthinylnorbornol, l'éthinylnorbornol, régénérés de leurs composés argentiques.

Puis, faisant agir, après une longue ébullition, des cétones terpéniques, sur le dimagnésien acétylénique, nous avons pu isoler, avec de bons rendements, les glycols acétyléniques correspondants, qui sont bien cristallisés. Quelques-uns n'étaient pas connus;

d) Nous avons déterminé la formule développée des sulfhydrates de cétones, qui peuvent rendre de gros services, soit pour caractériser les cétones, soit pour les isoler à l'état pur des mélanges complexes qui les renferment;

e) Nous avons fait de nombreuses mesures pour la détermination de la constante cryoscopique de la camphénylone, constante voisine de 600, qui permettra la détermination de

poids moléculaires, avec une bonne précision, en utilisant très peu de matière et un matériel peu coûteux (thermomètre au dixième de degré);

f) Enfin, appliquant aux cétones terpéniques la méthode d'analyse par l'effet Raman, nous avons nettement caractérisé l'emplacement des raies des doubles liaisons cétoniques et des doubles liaisons éthyléniques. Nous avons, pour les cétones α -éthyléniques, mis en évidence l'abaissement des fréquences Raman de ces doubles liaisons et la relation qualitative entre cet abaissement et l'exaltation de la réfraction moléculaire correspondant aux doubles liaisons conjuguées.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Cristaux liquides.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 juillet 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

